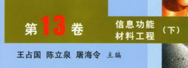
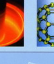
中国材料工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





王占国 陈立泉 屠海令 主编

化学工业出版社

CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

中国材料工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会



中国材料工程大典编委会

第13卷 信息功能材料工程（下）

王占国 陈立泉 屠海令 主编



化学工业出版社

·北 京·

（京）新登字 039 号

内容简介

中国材料工程大典是中国机械工程学会和中国材料研究学会共同组织全国 39 位院士、百余位各学科带头人、千余位材料工程专家共同执笔编写，全面反映当今国内外材料工程领域发展的最新资料和最新成果，集实用性、先进性和权威性于一体的大型综合性工具书。中国材料工程大典包括材料工程基础、钢铁材料工程、有色金属材料工程、高分子材料工程、无机非金属材料工程、复合材料工程、信息功能材料工程、粉末冶金材料工程、材料热处理工程、材料表面工程、材料铸造成形工程、材料塑性成形工程、材料焊接工程、材料特种加工成形工程、材料表征与检测技术等内容，涵盖了材料工程的各个领域，将最新的实用数据（特别是与国际接轨的标准数据）、图表与先进实用的科研成果系统地集合起来，并附应用实例，充分展示了材料工程各领域的现状和未来。中国材料工程大典不仅可以满足现代企业正确选材，合理用材，应用先进的材料成形加工技术，提高产品质量和性能，降低产品成本，增强产品市场竞争力的需要，而且对推动中国材料科学与材料成形加工技术的不断创新，促进制造业的发展，提高我国制造业的竞争能力，具有重要的现实意义。

本书为第 13 卷，信息功能材料工程（下）。主要内容包括超导材料、传感器材料、红外材料、先进储能材料、一维纳米材料和纳米结构、发光材料、微加工技术、光子晶体等。

本书主要供具有大专以上文化水平，从事材料工程研究的工程技术人员在综合研究和处理信息功能材料工程的各类技术问题时使用，起备查、提示和启发的作用，也可供研究人员、理工院校的有关师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

中国材料工程大典．第 13 卷，信息功能材料工程．下/王占国，陈立泉，屠海令主编．—北京：化学工业出版社，2005.8
ISBN 7-5025-7315-1

Ⅰ.中… Ⅱ.①王… ②陈… ③屠… Ⅲ.①材料科学 ②电子材料：功能材料 Ⅳ.①TB3 ②TN04

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2005）第 094438 号

中国材料工程大典
第 13 卷
信息功能材料工程（下）
中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会
王占国 陈立泉 屠海令 主编
责任编辑：周国庆 陈志良 李骏带
责任校对：蒋 宇
封面设计：雷嘉琦

*

化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码：100029）
购书咨询：（010）64982530
（010）64918013
购书传真：（010）64982630
http://www.cip.com.cn

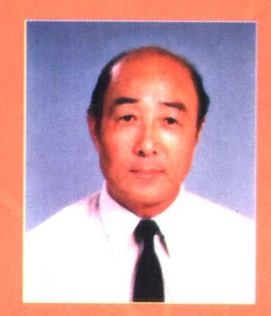
*

新华书店北京发行所经销
北京蓝海印刷有限公司印装
开本 880mm×1230mm 1/16 印张 43 字数 1920 千字
2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-7315-1
定价：120.00 元

中国材料工程大典编委会



主任：路甬祥



常务副主任：李成功



总策划：宋天虎





总策划：黄远东



总编辑：李骏带



中国材料工程大典编委会

杨　合（西北工业大学教授）
杨　武（上海材料研究所教授）
杨乃宾（北京航空航天大学教授）
杨才福（钢铁研究总院教授）
杨鸣波（四川大学教授）
杨忠民（钢铁研究总院教授）
杨晓华（福州大学教授）
杨海波（北京科技大学教授）
杨焕文（中国有色金属学会副秘书长、教授）
杨德仁（浙江大学教授）
李　强（福州大学教授）
李　晋（上海材料研究所教授）
李　楠（武汉科技大学教授）
李长久（西安交通大学教授）
李龙土（清华大学教授、院士）
李成功（中国材料研究学会荣誉理事、教授）
李光福（上海材料研究所教授）
李志刚（华中科技大学教授）
李明哲（吉林大学教授）
李明辉（上海交通大学教授）
李学勇（科学技术部副部长）
李虹霞（洛阳耐火材料研究院教授）
李恒德（清华大学教授、院士）
李贺军（西北工业大学教授）
李海军（宁夏东方钽业股份有限公司高级工程师）
李骏带（中国材料工程大典编委会高级工程师）
李鹤林（石油天燃气公司管材研究所教授、院士）
严东生（中科院上海硅酸盐研究所教授、院士）
连克仁（苏州特种加工研究所教授）
肖亚庆（中国铝业公司总经理、教授）
吴　行（装甲兵工程学院教授）
吴　昆（哈尔滨工业大学教授）
吴　诚（上海材料研究所教授）
吴永声（四川大学教授）
吴伟仁（国防科工委科技与质量司司长、研究员）
吴性良（复旦大学教授）
吴科如（同济大学教授）
吴恩熙（中南大学教授）
吴谊群（中科院上海光学机械研究所研究员）
吴智华（四川大学教授）
吴德馨（中科院微电子所研究员、院士）
何光远（原机械工业部部长、教授）
何季麟（宁夏东方有色金属集团公司总裁、院士）
佟晓辉（中国热处理行业协会研究员）
邱　勇（清华大学教授）
邱冠周（中南大学副校长、教授）
邱德仁（复旦大学教授）
余金中（中科院半导体研究所研究员）
邹广田（吉林大学教授、院士）
汪明朴（中南大学教授）
沈　真（中航一集团623所研究员）
沈万慈（清华大学教授）
沈德忠（清华大学教授、院士）
宋天虎（中国机械工程学会秘书长、教授）
张　力（国防科工委经济与协调司副司长、研究员）
张　扬（四川大学教授）
张　华（贵州安大航空锻造公司副总经理）
张　杰（北京科技大学教授）
张　金（中国锻压协会秘书长、教授）
张　峥（北京航空航天大学教授）
张子龙（北京航空材料研究院高级工程师）
张用宾（中国建筑材料科学研究院教授）
张立同（西北工业大学教授、院士）
张永俐（昆明贵金属研究所教授）
张吉龙（中国铝业公司教授）
张旭初（中国材料工程大典编委会教授）
张佐光（北京航空航天大学教授）
张晋远（钢铁研究总院教授）
张康侯（昆明贵金属研究所教授）
张道中（中科院物理研究所教授）
张新民（中南大学教授）
陆燕荪（原机械工业部副部长）
陈　琦（沈阳铸造研究所教授）
陈文哲（福州大学教授）
陈世朴（上海交通大学教授）
陈立泉（中科院物理研究所教授、院士）
陈运远（上海材料研究所教授）
陈志良（化学工业出版社编审）
陈国钧（钢铁研究总院教授）
陈治明（西安理工大学校长、教授）
陈南宁（北京钢铁设计研究总院教授）
陈祝年（山东大学教授）
陈晓慈（中国第二重型机械集团公司副总工程师）
陈涌海（中科院半导体研究所研究员）
陈祥宝（北京航空材料研究院研究员）
陈超志（中国机械工程学会高级工程师）
林慧国（钢铁研究总院教授）
欧阳世翕（中国建筑材料科学研究院教授）
卓尚军（中科院上海硅酸盐研究所研究员）
易建宏（中南大学教授）
罗祥林（四川大学教授）
罗豪甦（中科院上海硅酸盐研究所教授）
果世驹（北京科技大学教授）
周　廉（西北有色金属研究院教授、院士）
周伟斌（化学工业出版社副社长、编审）
周国庆（化学工业出版社副总编辑、编审）
郑有炓（南京大学教授、院士）
柳玉起（华中科技大学教授）

鸣　　谢

在编写过程中，得到以下部门和单位的支持和协作，使《中国材料工程大典》得以顺利编撰完成。在此，中国材料工程大典编委会代表全体作者表示衷心感谢！

支持部门：中华人民共和国科学技术部
国防科学技术工业委员会
国家自然科学基金委员会
中国科学技术协会
中国科学院
中国工程院

协作单位

钢铁研究总院
北京有色金属研究总院
北京航空材料研究院
中国建筑材料科学研究院
中国科学院金属研究所
中国科学院上海硅酸盐研究所
上海宝钢集团公司
中国石油化工集团公司
中国铝业公司
清华大学
中南大学
太原钢铁集团公司
西北有色金属研究院
宁夏东方有色金属集团公司
华中科技大学
中国第二重型机械集团公司
北京科技大学
北京航空航天大学
中国航天集团第703研究所
中国特种设备检测研究中心
哈尔滨工业大学
贵州安大航空锻造公司
东北大学
西安重型机械研究所
中国科学院半导体研究所
四川大学
北京航空制造工程研究所
中国科学院物理研究所
西北工业大学
北京矿冶研究总院
沈阳铸造研究所
江苏法尔胜公司

序

材料是当代社会经济发展的物质基础，也是制造业发展的基础和重要保障。进入21世纪以来，随着经济全球化的发展和中国的崛起，现代制造业的重心正不断向中国转移。据统计，今天中国制造业直接创造国民生产总值的1/3以上，约占全国工业生产的4/5，为国家财政提供1/3以上的收入，占出口总额的90%。但是与发达国家相比，我国制造业的水平不高、自主创新能力不足、高端市场竞争力还不强。我国虽然已是世界制造业大国，但还不是世界制造业强国。在有关因素中，材料工程基础薄弱是制约我国制造业发展的关键因素。广义的材料工程包括材料制备、测试和加工成形过程。为了提高我国制造业的水平和竞争力，突破材料工程这个薄弱环节，中国机械工程学会和中国材料研究学会牵头，会同中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会共同组织编撰《中国材料工程大典》（简称《材料大典》），其目的是力图为我国制造业提供一部集科学性、先进性和实用性于一体的综合性专业工具书。以满足广大科技工作者的迫切需求，为科技自主创新和我国制造业的崛起加强技术基础。

经过5年多的艰苦努力，《材料大典》终将出版了。这部共26卷约7000万字的巨著，是39位两院院士和1200余位参编专家教授们辛勤劳动的智慧结晶。有的作者为此牺牲了健康，如一位退休了的总工程师，为了把他多年的研究成果和实践经验写成书稿，由于长时间写作，导致眼睛视网膜脱落……。这种敬业精神与坚强毅力是值得我们学习铭记的。借此机会，我们要感谢中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会的支持。这些学会的众多专家教授积极参与了《材料大典》编写工作，与中国机械工程学会和中国材料研究学会的专家教授一起完成这项艰巨任务，从而使《材料大典》在完整性与先进性、科学性与实用性的结合上得到了加强；我们要感谢科学技术部、国防科学技术工业委员会、国家自然科学基金委员会、中国科学技术协会、中国科学院、中国工程院，以及各协作单位对编写工作的大力支持和积极帮助；我们也要感谢师昌绪院士等顾问的殷切指导，他们在编委会的两次工作会议上提出了许多重要的意见和建议，平时也给予了经常关心和指导，使我们少走了许多弯路；我们还要对关心和支持《材料大典》编写工作的科研院所、院校、企业以及有关人员表示感谢。没有大家的支持与协同，就不可能有《材料大典》的成功编写和顺利出版。

《材料大典》既总结了10多年来在材料工程方面的最新数据、图表及科研成果，还汇集了国内外在材料工程方面的成熟经验和先进理念，它体现了科学性、先进性和实用性的结合。可供具有大专以上文化水平的有关工程技术人员查阅使用，也可供理工院校的师生参考。

编撰《材料大典》涉及范围广，难度大，书中不可避免地会存在一些缺点和不足之处，恳请各位读者指正。

中国机械工程学会理事长
中国材料工程大典编委会主任

2005年9月23日

前　言

《信息功能材料工程》卷是《中国材料工程大典》中的卷目之一。

信息功能材料是信息科学技术和信息产业发展的基础和先导。21世纪将是以信息产业为核心的知识经济时代，对信息技术和信息资源的竞争将更加激烈。我国电子信息行业2004年完成产品销售收入达26500亿元，多年来已居外贸出口首位，并继续以高出工业发展速度10%的速度发展，已成为世界信息产业大国。加快由信息产业大国向信息产业强国迈进的步伐，是我们广大从事信息技术，特别是信息功能材料工作者义不容辞的责任。希望《中国材料工程大典》中《信息功能材料工程》卷的出版，将有力推动我国信息技术和信息产业的健康发展。

《信息功能材料工程》分上、中、下卷，共设20篇，约600万字。它涉及到信息的获取、传输、存储、显示和处理等主要技术用的材料与器件，是目前我国该领域比较完整的专业工具书。参加这部书编写的有中国科学院、高等院校和部分企业的专家教授近200名。参加编写的主要单位有中国科学院半导体研究所、中国科学院物理研究所、中国科学院微电子研究所、中国科学院上海精密光学机械研究所、中国科学院上海红外技术物理研究所、中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院合肥固体物理所、南京大学、清华大学、西安理工大学、北京有色金属研究总院、武汉邮电科学研究院等。历时近3年完稿。由王占国、陈立泉、屠海令任主编并统稿。

各篇的主编如下：

第1篇　概论　王占国
第2篇　半导体硅材料　杨德仁
第3篇　集成电路制造技术　吴德馨　刘　明
第4篇　硅基异质结构材料和器件　余金中
第5篇　化合物半导体材料　屠海令　赵有文
第6篇　宽带隙半导体及其应用　郑有炓
第7篇　半导体低维结构和量子器件　陈涌海　叶小玲　王占国
第8篇　存储材料　顾冬红　吴谊群
第9篇　显示材料　邱　勇　应根裕
第10篇　通信光纤材料及其工艺　赵梓森
第11篇　全固态激光器及相关材料　许祖彦　沈德忠
第12篇　稀土磁性材料与自旋电子材料　刘治国
第13篇　超导材料　陈立泉　靳常青
第14篇　传感器材料　陈治明　雷天民
第15篇　红外材料　褚君浩
第16篇　先进储能材料　陈立泉
第17篇　一维纳米材料和纳米结构　张立德　解思深
第18篇　发光材料　石春山
第19篇　微加工技术　冯　稷
第20篇　光子晶体　张道中

本卷各篇不仅全面系统地反映了国内外信息功能材料研究领域的现状、最新进展和发展趋势，而且特别注重我国在该领域的研发和产业化方面取得的成果，力图使其具有实用性、先进性和权威性。本书适合于从事信息功能材料的科研工作者和工程技术人员查阅使用，也可供有关师生参考。

感谢有关单位和参编作者的大力支持和共同努力，由于编写时间和编者水平所限，书中的不当之处，恳请读者批评指正。

2005年12月19日

篇目

第1卷　材料工程基础

主编：师昌绪院士　钟群鹏院士　李成功教授

第2、3卷　钢铁材料工程（上、下）

主编：干　勇院士　田志凌教授　董　瀚教授　冯　涤教授　王新林教授

第4、5卷　有色金属材料工程（上、下）

主编：黄伯云院士　李成功教授　石力开教授　邱冠周教授　左铁镛院士

第6、7卷　高分子材料工程（上、下）

主编：杨鸣波教授　唐志玉教授



第5篇	高分子胶黏剂	主编：朱如瑾教授
第6篇	功能高分子	主编：罗祥林教授
第7篇	皮革材料	主编：张　扬教授

第8、9卷　无机非金属材料工程（上、下）

主编：江东亮院士　李龙土院士　欧阳世翕教授　施剑林教授

第1篇	概论	主编：江东亮院士
第2篇	结构陶瓷	主编：江东亮院士　黄校先教授　潘振甦教授
第3篇	功能陶瓷	主编：李龙土院士　徐廷献教授
第4篇	传统陶瓷	主编：同继锋教授
第5篇	玻璃	主编：马眷荣教授
第6篇	晶体材料	主编：罗豪甦教授　仲维卓教授
第7篇	无机涂层材料	主编：丁传贤院士　赵金榜教授
第8篇	耐火材料	主编：李　楠教授　张用宾教授　李虹霞教授
第9篇	碳、石墨材料	主编：李龙土院士　沈万慈教授
第10篇	水泥与混凝土	主编：隋同波教授
第11篇	其他新型无机材料	主编：施剑林教授

第10卷　复合材料工程

主编：益小苏教授　杜善义院士　张立同院士

第1篇	复合材料导论	主编：益小苏教授
第2篇	复合材料用增强体材料	主编：冯春祥教授　楚增勇教授
第3篇	聚合物基体材料	主编：陈祥宝教授
第4篇	纺织复合材料	主编：丁　辛教授
第5篇	复合材料界面	主编：黄玉东教授
第6篇	工业聚合物基复合材料与玻璃钢	主编：刘其贤教授　刘占阳教授　高红梅教授
第7篇	先进树脂基复合材料	主编：杨乃滨教授
第8篇	热塑性聚合物基复合材料	主编：张　忠教授　傅绍云教授
第9篇	金属基复合材料	主编：耿　林教授　吴　昆教授
第10篇	陶瓷（玻璃）基复合材料	主编：张立同院士　黄　勇教授
第11篇	碳基复合材料	主编：张立同院士　李贺军教授
第12篇	水泥基复合材料	主编：吴科如教授
第13篇	复合材料力学问题与设计	主编：杜善义院士　梁　军教授
第14篇	复合材料结构设计与分析	主编：沈　真教授
第15篇	复合材料性能实验、表征与质量控制	主编：张佐光教授　张子龙教授
第16篇	功能复合材料与新型复合材料	主编：刘献明教授　傅绍云教授　张　忠教授

第11、12、13卷　信息功能材料工程（上、中、下）

主编：王占国院士　陈立泉院士　屠海令教授

第1篇	概论	主编：王占国院士
第2篇	半导体硅材料	主编：杨德仁教授
第3篇	集成电路制造技术	主编：吴德馨院士　刘　明研究员
第4篇	硅基异质结构材料和器件	主编：余金中研究员
第5篇	化合物半导体材料	主编：屠海令教授　赵有文研究员
第6篇	宽带隙半导体及其应用	主编：郑有炓院士
第7篇	半导体低维结构和量子器件	主编：陈涌海研究员　叶小玲教授　王占国院士
第8篇	存储材料	主编：顾冬红研究员　吴谊群研究员
第9篇	显示材料	主编：邱　勇教授　应根裕教授
第10篇	通信光纤材料及其工艺	主编：赵梓森院士
第11篇	全固态激光器及相关材料	主编：许祖彦院士　沈德忠院士
第12篇	稀土磁性材料与自旋电子材料	主编：刘治国教授
第13篇	超导材料	主编：陈立泉院士　靳常青教授
第14篇	传感器材料	主编：陈治明教授　雷天民教授
第15篇	红外材料	主编：褚君浩教授



第 16 篇	先进储能材料	主编：陈立泉院士	
第 17 篇	一维纳米材料和纳米结构	主编：张立德教授	解思深院士
第 18 篇	发光材料	主编：石春山研究员	
第 19 篇	微加工技术	主编：冯　稷教授	
第 20 篇	光子晶体	主编：张道中教授	

第 14 卷　粉末冶金材料工程

主编：韩凤麟教授　马福康教授　曹勇家教授

第 1 篇	概论	主编：韩凤麟教授		
第 2 篇	金属粉末生产与特性	主编：韩凤麟教授	夏志华教授	
第 3 篇	金属粉末性能测试与相应标准	主编：张晋远教授		
第 4 篇	成形与固结	主编：果世驹教授		
第 5 篇	后续加工与质量控制	主编：贾成厂教授		
第 6 篇	粉末冶金材料	主编：曹勇家教授	马福康教授	易建宏教授
第 7 篇	粉末冶金材料应用与新发展	主编：王尔德教授	韩凤麟教授	

第 15 卷　材料热处理工程

主编：樊东黎教授　潘健生院士　徐跃明研究员　佟晓辉研究员

第 1 篇	概论	主编：樊东黎教授
第 2 篇	材料热处理技术基础	主编：樊东黎教授
第 3 篇	材料热处理工艺	主编：徐跃明研究员
第 4 篇	热处理设备	主编：佟晓辉研究员
第 5 篇	材料热处理	主编：徐跃明研究员
第 6 篇	热处理 CAD/CAM/CAE	主编：潘健生院士
第 7 篇	热处理清洁生产和安全	主编：樊东黎教授
第 8 篇	热处理质量控制与无损检测	主编：佟晓辉研究员

第 16、17 卷　材料表面工程（上、下）

主编：徐滨士院士　刘世参教授

第 1 篇	概论	主编：徐滨士院士	刘世参教授
第 2 篇	材料服役中表面的失效行为及防治	主编：涂善东教授	
第 3 篇	表面覆层形成与结合机理	主编：徐滨士院士	朱绍华教授
第 4 篇	涂装	主编：吴　行教授	
第 5 篇	热喷涂	主编：徐滨士院士	李长久教授
第 6 篇	堆焊	主编：董祖珏教授	
第 7 篇	电镀与电刷镀	主编：马世宁教授	
第 8 篇	化学镀与转化膜技术	主编：姜晓霞研究员	董首山研究员
第 9 篇	化学热处理	主编：董汉山教授	
第 10 篇	热浸镀	主编：刘邦津教授	
第 11 篇	气相沉积技术及功能薄膜材料制备	主编：吕反修教授	
第 12 篇	高能束表面处理技术	主编：左铁钏教授	
第 13 篇	纳米表面工程	主编：徐滨士院士	
第 14 篇	封存与包装	主编：梁志杰高工	
第 15 篇	表面工程技术设计	主编：徐滨士院士	朱绍华教授
第 16 篇	表面工程质量控制与检测	主编：史耀武教授	

第 18、19 卷　材料铸造成形工程（上、下）

主编：柳百成院士　黄天佑教授

第 1 篇	概论	主编：柳百成院士
第 2 篇	铸造合金及其熔炼	主编：邢建东教授
第 3 篇	铸造成形工艺技术基础	主编：郭景杰教授
第 4 篇	砂型铸造	主编：黄天佑教授
第 5 篇	特种铸造	主编：姜不居教授



第 6 篇	铸造成形 CAD/CAE	主编：熊守美教授
第 7 篇	铸造生产质量检测及控制	主编：黄天佑教授

第20、21卷　材料塑性成形工程（上、下）

主编：胡正寰院士　夏巨谌教授

第 1 篇	概论	主编：夏巨谌教授　张　金教授
第 2 篇	锻造成形	主编：夏巨谌教授　郭会光教授
第 3 篇	板料冲压成形	主编：杨　合教授　华　林教授　刘郁丽教授
第 4 篇	板型管轧制成形	主编：张　杰教授　杨海波教授　施东成教授　陈南宁教授
第 5 篇	零件轧制成形	主编：胡正寰院士　华　林教授
第 6 篇	特种锻造	主编：王高潮教授
第 7 篇	板管特种成形	主编：李明哲教授　蔡中义教授
第 8 篇	型材挤压成形	主编：夏巨谌教授　闫　洪教授
第 9 篇	塑性成形 CAD/CAM	主编：李志刚教授
第 10 篇	塑性成形质量控制与检测	主编：吕　炎教授

第22、23卷　材料焊接工程（上、下）

主编：史耀武教授

第 1 篇	概论	主编：史耀武教授
第 2 篇	材料焊接加工技术基础	主编：史耀武教授
第 3 篇	焊接方法与设备	主编：史耀武教授　殷树言教授
第 4 篇	材料焊接	主编：史耀武教授　任家烈教授
第 5 篇	焊接生产过程自动化	主编：蒋力培教授
第 6 篇	焊接结构设计	主编：陈祝年教授
第 7 篇	焊接结构制造	主编：史耀武教授
第 8 篇	焊接生产质量管理与无损检测	主编：解应龙教授
第 9 篇	焊接结构服役与再制造	主编：史耀武教授

第24、25卷　材料特种加工成形工程（上、下）

主编：王至尧研究员

第 1 篇	概论	主编：齐从谦教授
第 2 篇	材料电火花成形加工技术	主编：刘晋春教授　白基成教授　郭永丰教授
第 3 篇	材料数控电火花线切割技术	主编：李明辉教授
第 4 篇	材料电化学加工技术	主编：徐家文教授
第 5 篇	材料高能束流加工技术	主编：王亚军教授
第 6 篇	快速原型与快速制造	主编：颜永年教授
第 7 篇	电加工机床质量控制与检测	主编：连克仁教授

第26卷　材料表征与检测技术

主编：徐祖耀院士　黄本立院士　鄢国强教授

第 1 篇	概论	主编：徐祖耀院士　黄本立院士　陈文哲教授　鄢国强教授　朱万森教授
第 2 篇	化学成分分析方法	主编：黄本立院士　吴　诚教授　方禹之教授　邱德仁教授　吴性良教授
第 3 篇	常用材料化学成分分析	主编：鄢国强教授　马冲先教授　卓尚军研究员
第 4 篇	材料物理性能测试	主编：陈文哲教授　李　强教授
第 5 篇	材料力学性能测试	主编：陈文哲教授　陈运远教授　杨晓华教授
第 6 篇	材料化学性能测试	主编：杨　武教授　李光福教授
第 7 篇	金相分析	主编：唐汝钧教授　李　晋教授
第 8 篇	无损检测	主编：王务同教授　杨晓华教授
第 9 篇	X 射线衍射分析	主编：漆　玄教授　蒋建中教授
第 10 篇	电子显微分析	主编：陈世朴教授　孙　坚教授
第 11 篇	核技术分析及其他检测与表征技术	主编：陈世朴教授　梁　齐教授



目　　录






蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



第20篇 光子晶体



第13篇

超导材料

主　编　陈立泉　靳常青

编　写　闻海虎　汪京荣　冯　勇　刘向宏　卢亚锋
张平祥　靳常青　周　放　姚　忻　邱祥冈
郑东宁　陈仙辉　陈兆甲　赵柏儒　何豫生
古宏伟　任洪涛　肖立业　林良真　王秋良
赵彩宏　王银顺　马衍伟　丘　明　李晓航
彭智慧　林玉宝　李来凤

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



第1章 概　　述

超导现象自1911年被发现以来，它就以其独特的魅力持续不断地吸引着广大科学家的关注，这不仅因为它能完美地展示量子力学的一些重要规律，同时又具有很多潜在的应用。实现室温超导是人们梦寐以求的事情。超导领域的研究一直围绕四个主要方面进行，它们是新超导材料的探索和材料性质表征，超导机理问题研究，超导体的宏观量子相干特性（包括磁通动力学）研究以及基于超导现象的应用研究。超导研究能够一直保持活力，每当有新的超导材料被发现，总会激起一轮新的研究热潮，如此一波接一波地推动超导材料及科学研究向更高的超导临界转变温度和更多的实质性的应用迈进。尽管人们对21世纪什么学科将起主导作用仍然存在争议，然而室温超导的发现无疑会给社会的进步和人类的生活带来革命性的变化，而恰恰是在过去十余年中，人们在对高温超导机理的研究中感悟到发现室温超导并不存在理论上的障碍。

1　常规超导体研究

1908年，荷兰莱顿大学的卡墨林-昂纳斯（H.Kamerlingh-Onnes）首次实现氦的液化，获得了4.2 K（-268.8℃）的低温，通过适当减压降温就可以获得1.5 K的温度，为研究低温条件下物质的行为打开了方便之门。当时传统的理论和物理学家的经验都认为，金属的电阻只有到绝对零度时才可能完全消失。对于体内存在一些杂质的样品，电子运动会受到这些杂质的散射，因此即便是在绝对零度，电阻也可能不是零。然而1911年，卡墨林-翁纳斯的小组发现将汞冷却到-268.98℃时，汞的电阻突然消失，他们称这种处于超级导电状态的导体为超导体。超导体电阻突然变为零的温度叫超导临界温度。卡墨林-翁纳斯本人由于发展液氦低温技术和发现超导现象而荣获1913年的诺贝尔物理学奖。

从此超导电性为人类所知，超导研究的热潮开始兴起。此后75年间，超导研究集中在单元素金属和多元合金中，通常称这些金属或金属合金的超导体为常规超导体。但直到1986年，超导转变温度只被提高到23 K（约-250℃）左右。与此同时，常规超导理论研究也在发展，科学家们对于超导电性产生的原因进行了不懈探索，最后揭示出超导电性的形成是由于电子两两配对，而这些电子对发生量子凝聚后其运动发生相位相干的结果。

最初人们把超导态与电导率无穷大的金属态等同起来。1933年德国物理学家迈斯纳（W.Meissner）和奥辛费尔德（R.Oschenfeld）发现情况并非如此。他们发现超导体同时具有无条件的抗磁能力。也就是说，对于超导体，无论是先让它进入超导态再加磁场，还是加磁场后再让它进入超导态，超导体总是把磁力线排斥在体外。这是电导率无穷大的金属所不具备的。这种现象也不能用当时已经成熟的Maxwell理论加以描述。1934年戈特（C.G.Gorter）和卡西米尔（H.B.G Casimir）提出二流体模型来解释超导现象。这个模型把超导体中的电子划分为超导电子和常规电子，在绝对零度时，所有传导电子变成超导电子，而只有超导电子对电流传输起作用。这个理论可以半定量地描述金属超导体的一些热力学性质，但它未触及到超导的本质。1935年伦敦兄弟（F.London，H.London）提出伦敦方程，从而解释超导体的抗磁特性。必须指出的是，伦敦方程是在麦克斯韦方程组之外的一个方程，它是从超导体的抗磁现象中总结出的一个经验方程，仍然没有涉及到超导产生的本质，但它能描述磁场对超导体的穿透等宏观行为，同时给出磁场穿透深度的重要概念。将伦敦方程推演到微观的情况，发现空间某点的矢势（**A**）决定了该点的超导电流密度，即所谓定域条件。1950年皮帕德（A.B.Pippard）注意到某点的超导电流并非由该点的矢势唯一决定，而由某一个相干体积内的所有电子所决定，因此对定域的伦敦方程进行了修正，引入了相干长度的概念。几乎同时，京茨堡（Ginzburg）和朗道（Landau）从朗道的二级相变理论出发，引入超导波函数作为超导态的序参量，建立了描述超导电性的唯象理论（GL理论），获得巨大成功。1957年阿布里科索夫（Abrikorsov）基于GL理论，对不同种类的超导体性质进行研究，发现根据超导体和正常态的界面能量的不同，可将超导体划分成第Ⅰ类超导体（界面能为正）和第Ⅱ类超导体（界面能为负），并预言了磁通量子化、单根磁通线结构和磁通晶格点阵等重要概念，这些都被后来的实验所证实。这些理论的发展大大促进了对超导机理的研究，尤其是超导序参量和相干态的引入，对电-声超导理论的诞生具有重要影响。另外，后来发现大部分超导体均是Ⅱ类超导体。由于Ⅱ类超导体拥有所谓混合态，即超导区域和量子磁通线可以共存，因此它们的上临界磁场往往可以很高。如果人为制造一些钉扎中心，将这些磁通线很好地钉扎住，结果在混合态超导体仍然可以无损耗或低损耗地承载大电流。可以利用这个特性来制造超导磁体，产生强磁场。目前利用超导磁体能够直接产生20 T（相当于地球磁场的40万倍）的磁场。如果利用常规导体技术想获得如此高的磁场，其技术复杂性和消耗的能量是非常巨大的。利用超导磁体可以制造出核磁成像设备，用于医疗卫生和生物学研究。京茨堡和阿布里科索夫教授因为在Ⅱ类超导体理论方面的杰出工作而获得2003年度的诺贝尔物理学奖。

1950年左右，有人就发现金属超导体的转变温度随着元素质量的增加而下降，这给出重要启示：超导的出现不仅与电子有关，而且与电子和原子晶格的相互作用有关，这就是著名的同位素效应实验。后来，弗洛里希（FrÖlich）认识到，两个电子可通过晶格阳离子的帮助而出现延时相互吸引，而电子之间通常的库仑排斥作用会由于电子的高移动性被屏蔽掉。由于原子晶格的集体运动模式可用被称作声子的能量激发（或量子）来描述，因此这种电子与原子晶格的相互作用又被称为电子-声子相互作用。1956年库柏（L.N.Cooper）证明，两个处于金属费米面之上的电子之间有任何微弱的吸引力都会导致费米面失稳，形成电子对的束缚态。1957年，巴丁（J.Bardeen），库柏（L.N.Cooper）和施里弗（J.R.Schrieffer）把这个结果推广到多电子系统，发现电子之间由于电子-声子耦合（图13.1-1）而出现吸引并形成库柏对，原有的费米面塌陷，在费米面附近一定能量（能隙）范围内的电子因为配对而凝聚到一个低能量态。库柏对的运动没有能量耗散，或者说超导凝聚体中的电流载体——库柏对的运动出现相位相干。要从这样的低能系统中打出一个电子需要一个最小的能量来拆散一对库柏对，这个能量通常被称为能隙。这个基于量子力学的理论预言了能隙的存在及其随温度的依赖关系，给出了超导态和正常态之间的能量差。这些都被后续的比热和光反射谱实验所证实。至此，常规超导体（基于电子-声子耦合）的机理问题得以解决。库柏对的存在也被后来的安德列夫反射实验和单根磁通线的磁通量测量实验所证实。由此可见，超导电性的形成是大量电子的运动发生相位相干的结果。迄今为止，在所有超导体中这种量



子相干都是以库柏对的形式来实现的，尽管库柏对的形成可以有多种原因。巴丁、库柏和施里弗因为创立这个伟大的理论而获得了1972年的诺贝尔物理学奖。

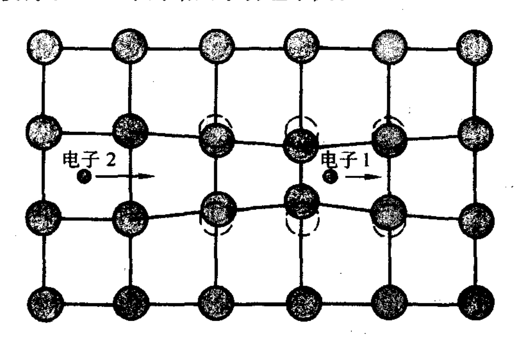


图 13.1-1 电子-声子耦合导致电子配对的示意图

当一个电子经过空间某处时，晶格因为受到吸引而造成畸变，而这种晶格畸变恢复时间相对于电子运动来说较长，因此第二个电子经过此处时会感受到这种晶格畸变。这样两个电子之间发生有效相互吸引作用。存在于电子之间的库仑排斥作用会由于电子的高移动性而被屏蔽掉

到1986年之前，人们在超导材料的探索方面做出了大量的工作，发现了许许多多的新超导体。这些材料包括从单元到多元合金，到氧化物，有机等多种材料形式，一共有数百种材料被发现具有超导性质。有兴趣的读者可以阅读超导材料方面的参考书，本书的后面章节也有详细的介绍。在1930年以前主要以研究单元素超导体为主。20世纪30～50年代，发现了很多的合金超导体，以及很多的氮化物和碳化物，这些超导体中的氮和碳提供了很强的键合作用，同时具有较为合适的声子谱提供电子-声子耦合。从50～70年代，人们合成出很多A15型的超导体（具有β-W结构），如Nb_3Sn，$Nb_3(Al_{0.75}Ge_{0.25})$，V_3Si等，其中Nb_3Ge的温度可以高达23.2 K。这些新超导体的发现直接带动了超导大规模应用的发展。如人们利用NbTi合金超导线做成超导磁体，在液氦温度产生10 T左右的磁场，生产出市场需求的核磁成像磁体和超导托卡马克超导磁体。我国的西部超导公司在NbTi线材的制造方面具有相当强的能力。利用Nb_3Sn超导材料人们可以制备出来新一代的超导磁体，在液氦温度可以产生20 T的磁场，满足高场核磁成像和科学实验方面的需要。在70～80年代，人们对一大类层状化合物超导体（S，Se，Te的化合物）发生了浓厚的兴趣。这些超导体具有很强的二维特征，往往超导和电荷密度波序共存，相互竞争。最为典型的材料包括2H-$NbSe_2$，2H-$TaSe_2$，2H-TaS_2等。目前这个系统中的很多问题仍然没有弄清楚，从竞争序和费米面演变的角度非常值得研究。与之相类似的还有自旋密度波超导体，如$CeRu_2$，$LnNi_2B_2C$等等，这里Ln代表La系的稀土元素，如Lu，Er，Ho，Sm等等。70年代中后期，人们注意到一大类超导体，它们在正常态时候的电子有效质量为自由电子的100倍以上，因此该类材料被成为重费米子超导体。这些材料包括$CeCu_2Si_2$，UPt_3等4f电子元素的化合物和重元素金属化合物。由于重费米子系统中的库玻对有效质量也很重，因此根据玻色凝聚的一般知识，我们知道超导温度并不高。然而该类系统中富含新的物理，甚至有可能其配对是由于磁性配对所致，其波函数具有p-波对称性。关于重费米子系统，近年来又在相图和电子基态特性研究方面出现重要进展，比如会出现量子基态相变。这是目前凝聚态物理研究中的一个重要方向。同样是在70年代中期，有机导体被发现。在这些材料中经常观察到因为低维特性而导致的各种相变，造成结构失稳，在电输运测量中观察到很多奇异现象。1980年，法国科学家Denis Jerome发现了第一个有机超导体$(TMTSF)_2X$族化合物。1987年，Urayama等发现$(BEDT-TTF)_2Cu(SCN)_2$中具有11.1 K的超导电性。最近发现有机超导体具有很多与高温氧化物超导体类似的性质，如自旋涨落在该类材料中扮演很重要的角色。有关有机超导体的研究将存在很多机会，无论是在材料方面还是科学角度均可能取得重大突破。

2 氧化物高温超导材料和机理研究

在超导被发现后的75年时间里，超导转变温度仅仅被提高到23 K左右，基本上都是在单元素金属和多元合金中实现超导的。1986年10月，瑞士的科学家缪勒（K.A.Müller）和德国科学家柏诺兹（J.G.Bednorz）在研究氧化物导电陶瓷材料LaBaCuO时发现在30 K以上有超导迹象。他们因为这个重要发现而获得1988年的诺贝尔物理学奖。随后，在世界上展开的对高温超导体的追逐中，科学家们已经制备出多系列近百种超导体。中国科学家（赵忠贤、陈立泉等）和美国科学家同时独立地发现了液氮温度（77.3 K）以上工作的钇钡铜氧超导体。氧化物超导体的转变温度已经高达130 K以上（高压下可达160 K），在某些方面的应用已经崭露头角。有关超导体转变温度与被发现的时间如图13.1-2所示。

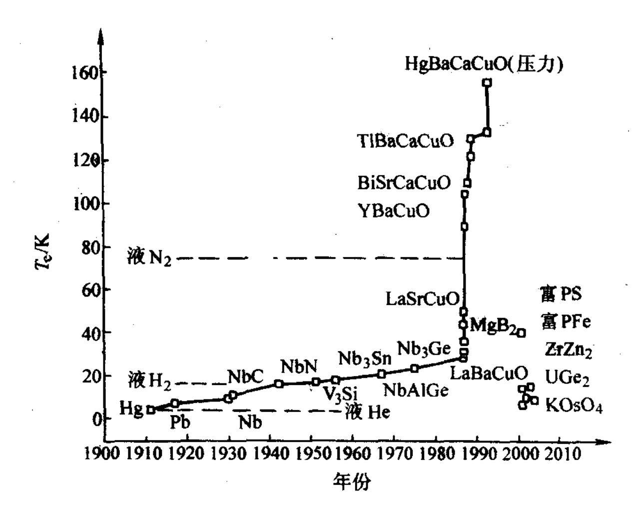


图 13.1-2 超导体转变温度与被发现时间

虚线所示的分别是液氦温度和液氮温度。钇钡铜氧超导体的发现使人类首次突破液氮温度，使得超导研究变得非常容易

基于不同的化学组成和结构，铜氧化合物超导体被化分成所谓镧系超导体（典型分子式为$La_{2-x}Sr_xCuO_4$，或$La_{2-x}Ba_xCuO_4$），钇钡铜氧超导体（或钇系超导体，典型分子式为$YBa_2Cu_3O_7$或$YBa_2Cu_4O_8$），铋系超导体（$Bi_2Sr_2CuO_6$或Bi-2201；$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$或Bi-2212；$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$或Bi-2223），铊系超导体（$Tl_2Ba_2CuO_6$或Tl-2201；$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$或Tl-2212；$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$或Tl-2223），汞系超导体（$Hg_2Ba_2CuO_6$或Hg-2201；$Hg_2Ba_2CaCu_2O_8$或Hg-2212；$Hg_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$或Hg-2223）。在后面章节中，大家会看见有关这些材料具体的结构和特性，这里就不再赘述。这里我们就高温超导体机理问题的研究现状作简单的描述。

氧化物超导体的超导机制是摆在凝聚态物理学家面前的最重要课题之一，这是由于此类材料中电子之间的相互作用很强，其正常态电子运动行为似乎不能用基于费米液体图像的能带论的知识来理解。超导态尽管仍然是由于库柏对的凝聚而出现的，但众多实验表明，它成对的主要诱因仍然不清楚，可能不是通过电子-声子耦合所致。能带计算表明，这



种材料的母体应该是一个能带半满填充的导体，然而实验发现此类材料的母体是具有长程反铁磁特性的所谓 Mott 绝缘体。逐渐将空穴或电荷引入系统后，导电性逐渐出现，在一定的掺杂范围内出现超导电性（见图 13.1-3）。由于高温超导电性是来自于对 Mott 绝缘体进行掺杂，因此该系统同时会出现众多其他竞争相，如所谓电子条纹相、电子晶体相、电荷密度波、自旋密度波、反铁磁序等。高温超导体与常规超导体有一个显著的差别是前者在正常态，随着温度的变化，费米面会不断演变，而费米面的态密度会逐渐被压制，出现所谓的赝能隙。有模型认为这种费米面附近电子态密度的压制是由于电子的预配对而造成的，预先配好的库柏对在温度降低到一定的值后发生凝聚而出现超导。这种预配对的图像尽管很直观形象，但是一直缺乏实验证据。目前关于高温超导机理，普遍的观点认为是电子系统在磁背景的作用下而出现配对然后发生超导，最具有代表性的理论模型就是 Anderson 的共振价键模型（Resonating-Valence-Bond，或简称 RVB 模型）。该模型认为在自旋为 1/2 的系统中，在一定的温度下会出现临近自旋方向相反排列的自旋液态，这些临近的反方向排列的自旋对处于量子涨落中，因此它比纯粹的自旋液态多了一种约束，而描述这种相反排列自旋对的波函数与超导态的自旋单态的波函数类似。当系统中有电荷移动时，这种 RVB 基态就会导致移动电子两两配对，然后发生凝聚。至于移动的电荷怎样配对然后凝聚，是目前关注的焦点。目前已经有一些实验证据说明赝能隙区域具有自旋单态配对。支持磁配对机制实验证据包括超导能隙对称性与赝能隙相类似，即都具有 d－波型的对称性；在非弹性中子散射实验中得到的衍射强度在扣除声子背景之后，在 41 meV 能量能看见（π，π）共振吸收，而此现象显著发生在超导态。该吸收一般被认为是电子系统与磁系统的一种集体模的耦合；

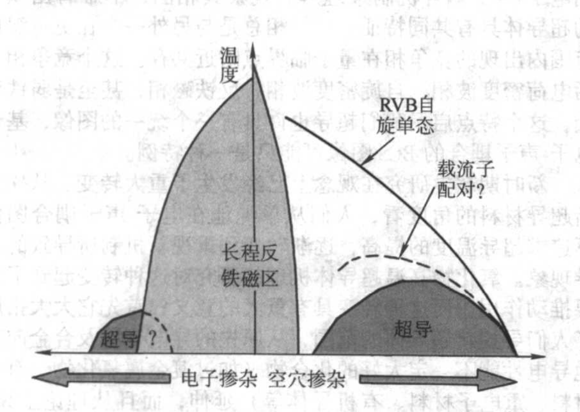


图 13.1-3　高温超导体电子态相图

未掺杂的母体为 Mott 绝缘体，随着往系统中掺入空穴或电子，系统逐渐变成导电，在低温下出现超导。在空穴掺杂一边，超导出现在 $0.05<p<0.28$ 区域的一个倒扣的抛物线下面。其超导转变温度可以用经验公式：$T_c/T_c^{max}=1-82.6\ (p-0.16)^2$ 加以描述，这里 T_c^{max} 是在最佳掺杂点 $p=0.16$ 时的临界温度，如 LaSrCuO－214 系统为 38 K 左右，而 YBaCuO－123 系统为 92 K 左右，Bi－2212 系统为 86 K 左右。空穴掺杂区域的超导配对对称性已经被很好确认为 d－波形式。当温度低于一定值 T^* 后，在正常态的电子能量谱上看见费米面处存在一个赝能隙，其具体位置随标定的物性不同而移动，但是其对称性与超导对称性相似。有理论认为此赝能隙的出现对应的是 RVB 自旋单态的出现。在另外一个较低的温度 T_v 观察到很强的能斯特信号，此处可能对应运动载流子的预配对。在左边的电子型掺杂一边，反铁磁区域维持的掺杂范围较宽，超导在 0.10 电子/Cu 离子左右才开始出现。在电子型掺杂一边，其超导对称性形式和正常态与否存在赝能隙仍然没有定论

另外，在赝能隙区域所观察到的强烈的能斯特信号，也可以被解释成为超导预配对的发生，因此一定程度上支持了 RVB 模型。与此形成对比的是，角分辨光电子能谱上所看见的电子能量色散关系曲线上的强烈拐折（Kink）说明电子系统与声子模的耦合也是非常强的，因此有人提出电子-声子耦合导致配对的假说。电子-声子耦合是否是高温超导的起源仍然是一个谜。由此可见理解氧化物超导体的机理并非易事。随着实验和理论工作不断地深入，人们终究判明其超导机制。这是一个历史性的难题，因此强烈呼唤知识的创新。正因为这个原因，世界上一些杰出的物理学家在此领域中不断追求。这种电子强关联效应在其他过渡金属化合物系统中也广泛存在，目前已经逐渐形成一个全新的前沿领域：非常规电子态领域。铜氧化合物超导体的发现为此提供了极好的研究对象，构成了目前凝聚态物理领域里的一个核心的问题。

3　高温超导体磁通动力学和混合态物理研究

超导体在进入超导态后由于载流子之间相位相干，因此对外界磁场具有一个排斥作用。当外磁场超过一定值（下临界磁场 H_{c1}）后，由于表面处的超导屏蔽电流很大，借助于热激活或量子过程，磁力线可以进入到超导体中而成核。由于超导体的波函数具有单值性的要求，因此超导体环绕的任何面积内的磁通量必须是量子化的。根据超导和正常态之间的界面能的正负性（比较磁场穿透深度内的磁能和相干长度深度内的凝聚能的大小），把超导体分为第Ⅰ类超导体（正界面能）和第Ⅱ类超导体（负界面能）。由于第Ⅱ类超导体的界面能为负，因此超导体内部的磁通量会是一个磁通量子 $\Phi_0=h/2e=2.07\times10^{-15}$ Vs。这样一根由超导电流环绕的，磁通量为一个磁通量子的特殊结构的线，被称为磁通线或量子涡旋线。这种由超导区和磁通线所构成的态叫做混合态。大部分超导体都是Ⅱ类超导体，具有混合态。在混合态，如果磁通线能够被有效地钉扎住，则可以承载很大的超导电流。Ginzburg 和 Landau 从描述二级相变的 Landau 理论出发，建立了超导体的 Ginzburg-Landau 理论，很好地描述了超导体中配对波函数和磁场的变化行为，给出了涡旋线结构及表征超导混合态的一些重要参量，如超导配对相干长度 ξ，磁场对超导体的穿透深度 λ（为了与 London 表面穿透深度相区别，称为 G－L 穿透深度），超导体的 G－L 参量 κ（$\approx\lambda/\xi$）等。当外磁场继续增加到一定值（H_{c2}）后，超导体就变成了完全正常态，因此 $H_{c2}(T)$ 被称为超导体的上临界磁场。由于磁通线之间具有相互排斥的作用，距离越近，排斥力越大，因此在热涨落较弱和样品中缺陷较少时，磁通线会形成一定的周期排布，很像原子晶体中的周期格子。后来 Abrikosov 利用 G－L 理论仔细计算了 S－波超导体的磁通格子，发现在上临界磁场 $H_{c2}(T)$ 附近磁通格子应该是一种三角点阵。这些由磁通线所组成的状态称为磁通物质（Vortex Matter）。如果材料是没有缺陷的，则这样一个有序的磁通格子态不能承载宏观超导电流（假设此时表面势垒不起作用），因为磁通线在电流作用下会运动。庆幸的是材料中一般都是有缺陷的。这些缺陷在超导体中就构成了磁通线的势阱。磁通线会被这些势阱钉扎住，从而超导体即便在混合态也可以承载大的超导电流。这是为什么Ⅱ类超导体可以被制备成产生强大磁场的超导磁体。由于磁通物质态的性质直接关系到一些基本的超导物理和超导体的强电应用，因此研究磁通动、静力学和混合态相图就变得非常重要。

自从 1986 年底高温超导体被发现以来，磁通动力学作为超导物理研究的一个重要分支得到了迅速的发展。一些新的物理模型被提出来，很多新的现象被观察到，这些都大大丰富了超导物理的内容，同时也为高温超导体在强电方面的应用垫铺了一个很好的理论基础。纵观磁通动力学在这过十余年里的发展，可以用“热闹非凡”几个字来形容。理论和

实验交替领先，热点不断。尽管目前这门学科仍然在向纵深发展，但是它的大致轮廓已经形成。超导体中的磁通动力学、静力学在较早的教课书中仅仅作为配合解释 G－L 理论的一章，但是经过过去十余年的研究，它已经变成了一个庞大的学科分支，是超导物理中不可或缺的重要部分。

我们先看看高温超导体与常规超导体相比较，有哪些本征特点决定了他们在磁通动力学方面的异同。第一，高温超导体相干长度 ξ 约为 10 Å 左右，比常规超导体要小约一到两个量级，而单元钉扎中心对磁通线的钉扎能与 ξ^n（$n=1\sim3$）成正比，因此，高温超导体的单元钉扎能比常规超导体要低很多。第二，很多高温超导体具有极强的各向异性，这样一个体系可以用准二维的超导平面和面间的 Josephson 耦合来描述，而磁通线也可以用超导平面上的涡旋饼（vortex pancake）加上其间的 Josephson 链（Josephson vortex string）的图像来描述。这样一个图像对极度各向异性的体系，如 Bi、Tl 或 Hg 的 2212 和 2223 体系或 $YBa_2Cu_3O_7/PrBa_2Cu_3O_7$ 多层膜非常适合。但值得一提的是，人们对于各向异性度不是很高的 Bi、Tl 或 Hg 的 1212 和 1223 体系，以及 $YBa_2Cu_3O_7$ 体系仍然用具有各向异性的三维连续模型来描述。正由于这些各向异性、高温超导体的混合态相图表现出了非常复杂而有趣的精细结构，这其中包括很多以前人们没有发现的相变线。第三，高温超导体的工作温度可以很高，这就意味着可以有很强的热涨落，而强的热涨落会降低集体钉扎势 U_c，同时大大增强热激活磁通蠕动过程。第四，高温超导体具有较大的比值 ρ_n/ξ，大的 ρ_n 对应小的阻尼常数 η（Bardeen-Stephen 常数），小的 ξ 使得磁通跳跃（或隧穿）的体积大大减小，这些都有利于量子隧穿过程从而导致很大的量子隧穿率和量子涨落的幅度，这里 ρ_n 代表正常态的电阻。以上四个基本特点中的任何两个或三个结合在一起就会构成高温超导体的一个新的特点。

由于以上的特点，高温超导体磁通动力学和混合态相图异常丰富（图 13.1-4）。高温超导体中的缺陷形式是小尺度缺陷，因此磁通钉扎是以集体钉扎模式进行的。这样的系统在小电流极限下，其磁通运动的激活能会发散，因此理论上预言可能存在所谓无序的磁通固态（涡旋玻璃态），耗散为零。涡旋玻璃态的融化过程可以用二级相变标度率加以描述。在二维性非常强时，融化发生在零温，已经被实验所证实。同时，高质量的高温超导体单晶为研究超导体磁通动力学提供了非常好的研究平台。如在纯洁的超导体中观测到磁通格子的一级融化。利用中子辐照造成缺陷后，样品中出现无序，磁通系统也会从有序晶格变成无序的玻璃，而其融化转变也会从一级变成二级。

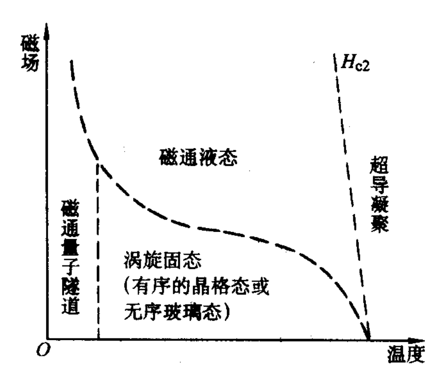


图 13.1-4 高温超导体的磁通态相图

在很大的磁场和温度范围内，由于强的热涨落，小的相干长度和层状特性，混合态处于磁通液态。在低温下可能出现涡旋固态（有序的晶格态和无序的磁通玻璃态）。低温段会出现明显的磁通量子隧道效应

4 新超导材料探索和新时期超导研究的特点

人们对新超导材料的探索从未停止过。2001 年 3 月，日本科学家报道二元材料二硼化镁在 39 K 左右表现出超导特性。这个发现迅速激起了全世界范围内又一轮新的研究热潮。对二硼化镁超导体性质的研究进展非常迅速，对二硼化镁超导体机理的认识也不断深化。研究已经发现二硼化镁超导体与传统超导体具有一些异同。相同的是二硼化镁超导体也是通过电子-声子耦合而出现超导的。不同之处在于它具有两个能隙，这种差异吸引了大批科学家深入其中进行研究。我们利用双能隙通过掺杂改变散射，从而提高上临界磁场。因此，二硼化镁超导体在应用上的契机让人激动，首先这个超导体在 20 K 左右的温度，在 10 万倍于地球磁场的情况下可以承载很大的超导电流而且能耗极低，因此极有可能被开发成医用核磁成像的磁体；其次，二硼化镁材料的价格很低，而且远比陶瓷特性的氧化物高温超导体容易加工成形；此外，二硼化镁超导体容易制备出超导量子干涉器件用于微弱电磁信号的检测，在大地探矿、医疗仪器、环境和军事方面具有广泛的应用前景。

与此同时，人们也不断地探索具有新超导机制的材料。譬如，美国普林斯顿大学小组发现新型超导体 $MgCNi_3$。这种超导体具有与高温氧化物超导体类似的结构，即由 C 和 Ni 所构成的八面体。尽管该系统已经被证实是由电子-声子导致的超导，而且其配对对称性为 S－波，但是因为 Ni 离子具有一定的磁矩，因此人们相信自旋关联也许起到一定的作用。此外，人们发现在一些弱铁磁性材料中可以发现超导，这些材料包括 $ZrZn_2$、UGe_2 等一些所谓重费米子材料。另外，人们在水化的 Co 氧化物中发现超导。一些有机材料中也已经发现高于 10 K 温度的超导体，其机制也不能简单地用电子-声子耦合机制来理解。观察其相图，不难看出众多的超导体具有共同特征：超导相总是与另外一个在更宽温度范围内出现的竞争相在量子临界点附近共存。这个竞争相包括电荷密度波相、自旋密度波相、反铁磁相，甚至是弱铁磁相。这个特点启示我们超导也许具有一个统一的图像，基于电子-声子耦合的 BCS 图像可能只是一种特例。

新时期超导研究在观念上已经发生了重大转变。从探索新超导材料的角度看，人们从单纯地在电子-声子耦合图像下追求超导温度的提高，逐渐转变到重视新机制所导致的超导现象。氧化物高温超导体机理的研究对这种转变起到了重要推动作用。而这种转变具有重大的意义：首先它大大拓展了人们寻找新超导体的范围，从原先的导电金属及合金向其他导电性能不一定太好的化合物（如过渡金属氧化物、有机材料、重电子材料、有机导体等）延伸，而且从理论上说，没有理由寻找不到室温超导体。因此在具有强关联特性的材料中进行探索，完全可能发现意想不到的高温超导体。另外，对新型超导机制和非常规电子态的理解将拓展固体物理的知识范畴，促进科学的发展。伴随着高温超导机理研究的深入，展现在人们面前的是前所未有的丰富的固体物理新现象，新概念和新知识。如果说 20 世纪末所发现的氧化物高温超导体和巨磁电阻材料是对凝聚态物理的重要贡献，那么笔者认为这还仅仅是冰山一角。更多的宝藏有待我们去开发。应该说，全球在新型超导体探索方面的追逐已经慢慢拉开了序幕。目前人们正按照不同的思路去寻找新型超导体，如从轻元素化合物（如硼、碳、氮等化合物）的角度，从电子强关联的角度（过渡金属化合物），从有机高分子的角度，等等。可以预期，科学家会在不远的将来找到新型超导体。

5 对超导应用的展望

超导技术被认为是当代凝聚态物理中最重要的研究领域



之一，是当代材料科学一个十分活跃的重要前沿，它与一系列有重大意义的基本科学问题都有紧密联系，并将推动功能材料科学的深入发展。超导技术是一项综合性的高技术，可广泛用于能源、医疗、交通、科学研究及国防军工等重大工程方面，并将会对国民经济和人类社会的发展产生巨大的推动作用。随着我国经济和社会的发展，能源问题日益突出，开源节流对于我国的经济持续发展和保证国家安全具有重大的意义。另外，国内环保意识逐步加强，而国际竞争的发展将使得环保这一概念成为发达国家制定游戏规则的一个重要依据。因此，发展低能耗、环境友好的超导技术具有重要的战略意义。

20世纪末以来，高温超导材料产业化技术取得重大突破，直接促进了应用技术的发展。在强电应用技术方面，高温超导电流引线已经商品化，高温超导磁体高温超导电缆、高温超导限流器、高温超导变压器、高温超导电动机已经进入示范试验运行阶段，磁悬浮系统以及高温超导储能系统也有相应的试验模型问世。超导磁体在医学上的重要应用之一是核磁共振成像技术，新一代二硼化镁材料的研究进展让人们看见了非常廉价和容易运行的新一代核磁成像磁体，这将是一个有巨大市场前景的产业。第二代钇钡铜氧带材（或称涂层导体）的产业化将会给磁体技术，储能技术以及磁悬浮技术带来深远的影响。在弱电应用方面，高温超导滤波器系统在国内外移动通信和军用通信领域的应用迅速发展，高温超导SQUID心磁图仪已有初步试验装置，高温超导无损检测装置和SQUID扫描磁显微镜的研究也已向实用方向迈进。我们预计21世纪的超导技术会如同20世纪的半导体技术一样具有重要意义。

编写：闻海虎（中国科学院物理研究所）

第2章　合金和金属化合物超导材料

在一定条件（温度、磁场、电流等）下，具有超导电性的材料为超导材料。主要有铌合金（如NbTi、NbZr等）、A-15型化合物（见A-15超导体），以及各种薄膜材料和铜氧化物超导材料。超导材料因其零电阻性、完全抗磁性等优异特性，展示了在科研、工程等方面诱人的应用前景，因而几十年来一直受到各国学者的关注。超导材料研究主要经历了两大阶段：1911～1986年，是低温超导体和材料发展阶段。其间，1911年发现了汞（Hg）；1913～1930年发现了铅（Pb）、铅铋（Pb-Bi）合金；1930～1940年发现了铌（Nb）、碳化铌（NbC）、氮化铌（NbN）；1940～1960年发现了铌三锡（Nb_3Sn）、钒三硅（V_3Si）、钒三镓（V_3Ga）、铌三铝（Nb_3Al）等化合物；1960～1970年发现了铌锆（NbZr）、铌钛（NbTi）合金；1971年发现了$PbMo_6S_8$；1973年发现了铌三锗（Nb_3Ge）化合物；1979年发现了重费米超导体（如$CeCu_2Si_2$）；1980年发现了有机超导体。在这些低温超导体中，临界转变温度T_c最高的是Nb_3Ge，为23.2 K。最早的超导材料应用是1955年用Nb线绕制的线圈，其中心磁场达0.6 T。1962年，美国制成了用NbZr线绕制的超导磁体，其磁场达6 T。20世纪60年代中期以后，NbTi合金以其更高的上临界磁场H_{c2}和优良的加工性能，逐步取代了NbZr合金，生产出了在高纯铜中埋入数百至数千芯超导线的多芯超导体。这种NbTi合金的多芯复合超导线生产已成为超导材料生产的标准方法。这类材料的临界电流密度$J_c(H)$规律为：因强烈冷加工形成的大量胞状位错结构可全面提高处于磁场下的J_c；由脱溶处理形成的细小尺度的弥散分布的非超导相成为有效钉扎中心，这可以提高特定磁场范围内的J_c。据此得出合理的加工热处理工艺，可使NbTi合金的J_c达到2×10^5 A/cm²（4.2 K，5 T）。1980年，中国制成的NbTi合金多芯线，其J_c达到3.47×10^5 A/cm²（4.2 K，5 T）。

强电应用的超导材料不仅要有较高的临界磁场，还必须能在磁场中运载非常高的电流密度。纯净的、无缺陷的第Ⅱ类超导体（称为理想第Ⅱ类超导体），混合态磁通线均匀分布，无磁场梯度（即$\nabla\times B=0$），从而使其在混合态无载流能力（$J_c=\frac{1}{\mu_0}\nabla\times B=0$）。具有一定缺陷的第Ⅱ类超导体（称为非理想第Ⅱ类超导体）才具有较高的无阻载流能力。这是因为材料中的缺陷能够对磁通线产生钉扎作用。当磁通线被钉扎时，在增大磁场的情况下，它们被阻止进入样品。当外磁场减小，磁通线退出时同样受到钉扎作用。这种钉扎作用使超导体内部磁场分布不均匀，形成一定的磁场梯度。由于电流密度正比于磁场梯度，所以，材料中缺陷所产生的钉扎力越强，其电流密度越高。已判明的钉扎相互作用有3类：弹性的、芯部的和磁性的。弹性相互作用来源于从正常态向超导态转变时，体积和弹性常数的微小变化。芯部相互作用起因于超导凝聚能在钉扎中心发生的局部变化，而当钉扎中心比较大，其尺寸大于超导穿透深度λ时，发生磁性相互作用。超导材料中的缺陷一般可分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷。点缺陷主要是第二相粒子、小空穴及辐照缺陷，它们的三维尺寸都小于磁通线间距d。线缺陷有位错线等，它与磁通线之间的方向性是决定相互作用强度的重要因素。面缺陷是具有大于d的二维尺寸的缺陷，主要有晶粒和孪晶边界、堆垛层错、亚晶界以及超导体表面等。磁通线和缺陷平面间的取向也是影响钉扎强度的重要因素。体缺陷是三维尺寸均大于d的缺陷，每个体缺陷可以与几根磁通线发生相互作用。强的磁通钉扎需要有与材料整体超导性质有差异的区域，差异越大，钉扎作用越强。这样的区域可借助脱溶、粉末冶金、位错胞结构或中子辐照有效地产生。在这些区域占有一定体积分数的条件下，结构分割越细，钉扎作用就越强。金相学表明，在大多数情况下，钉扎作用正比于单位体积的界面面积，一般情况下，有效钉扎中心的尺度与材料的相干长度相当。在作为多种商用超导材料基础的铌合金（如NbTi，NbZr等）中，其钉扎来源于胞状位错结构和脱溶相。深度冷加工的延性铌基合金能获得直径小于约0.1 μm的胞状位错结构。脱溶热处理又能产生一定数量的非超导脱溶相。另一类重要的商用材料A-15化合物的钉扎是通过细晶粒和脱溶物产生的，脱溶物的存在会引起晶粒细化。大量实验显示，A-15化合物的晶粒间界也是有效的钉扎中心，细化晶粒可以使材料钉扎能力增强。超导材料的强电应用还需考虑稳定问题。用于输电的超导电缆要求超导材料有很好的延展性，并且其交流损耗尽量小。实用铌钛合金材料、用青铜法制备的A-15型化合物材料以及银（Ag）基铋（Bi）系超导复合材料能满足上述要求。

超导体大致可分为元素、合金和化合物超导体三类。一些类型的化合物会产生出许多超导体，例如NaCl结构化合物，Laves相，Chevrel相和A15型化合物。近来又发现了重电子系统和有机物超导体，同时，在硫化物和氧化物、钡铅铋氧化物钙钛矿、钡钾铋氧化物立方钙钛矿、巴基特氟隆C_{60}和硼碳化物上开展了广泛深入的研究。2001年1月，发现了超导材料二硼化镁MgB_2，这是一种简单二元金属间化合物，属六方晶系结构，每个晶胞有三个原子，由镁和硼以1:2比例结合。MgB_2的T_c为39 K，远高于其他常规低温超导体。MgB_2超导体以其许多优越性能受到了广泛重视。

1　低温超导体的种类

1.1　金属元素超导体

1911年卡墨林·昂内斯（H. Kamerligh Onnes）首次在元素汞中发现超导性。汞发生正常-超导转变时的温度（T_c）是4.15 K。2年后，铅以$T_c=7.2$ K超过了汞。至今，人们已发现常压下有28种元素具有超导性，元素中最高的T_c是铌的T_c（9.26 K）。从表13.2-1可看到超导元素聚集在周期表的两个区域：左边的过渡金属和右边的非过渡金属，其中有的元素只有以薄膜或在高压下或辐照后才会呈现超导性。超导元素大多具有晶体结构的高对称性：面心立方（10，fcc）。六方密排（15，hcp）或体心立方（11，bcc）。也有例外：如汞（三角晶体）、铟（四方晶体）、锡（四方晶体）和镓（正交晶体）。元素的超导性并不永远是指示它们的化合物性质的，也许铌是一个例外。例如在新的高T_c陶瓷超导体的组成元素中，元素La是具有中等高的T_c的超导体（对α或hcp结构，T_c是4.88 K，对β或fcc结构，T_c是6.3 K），Y只是在压力下才具有超导性（压力p在$110\leqslant p\leqslant160\times10^2$ MPa时，$T_c=2$ K），铜则几乎不是超导体（$T_c=6\times10^{-10}$ K）。非过渡金属元素氧和锶是不超导的，Ba仅在压力下才是（在$50\sim190\times10^2$ MPa时，$T_c=1\sim5.4$ K），Bi也是这样。铊是$T_c=2.4$ K的超导体，对铋系和铊系高T_c超导体所掺的低浓度的铅是熟知的超导体。实验发现，对同一种



元素的不同同位素，其 T_c 与同位素的质量 M 有关（同位素效应），可表达为 $M^{\alpha}T_c=$ 常数。对很多元素来说，α 近似等于 0.5，例如 Hg（0.50）、Pb（0.48）、Sn（0.47）和 Zn（0.45）。但也有些元素（特别是过渡金属超导体）的 α 比 0.5 小得多。同位素效应的发现为建立超导微观理论（电子-声子相互作用机制）指出了方向。原子的外层电子数（价电子数）Ne 与 T_c 之间也有某些关系。对于过渡金属，其 Ne 等于 5 和 7 的 T_c 最高，等于 3 的次之，在 Ne 等于 4 和 6 时 T_c 值最低。表 13.2-1 和表 13.2-2 给出了超导元素的一些物理性质参数值：T_c、θ_D（德拜温度）、γ（正常态传导电子比热容系数，$C_e=\gamma T$）、λ（量纲为 1 的电子-声子耦合常数）和费米面态密度 D（E_F）等。可以看到，正常态传导电子比热容系数 C_e，磁化率 $\chi=M/\mu_0H$，$1/\theta_D^2$，λ 都呈现与上述规律类似的行为。过渡金属的熔点与 Ne 的关系则是相反的情况：Ne 为 6 时 T_c 最低，但其熔点却最高。有的元素随着压力 p 增大其 T_c 提高，例如 V，dT_c/dp 是正的。但有时，例如 T_a，dT_c/dp 是负的。有些元素是复合型的，例如 Nb，40×10^2 MPa 以下 dT_c/dp 是负的，40×10^2 MPa 以上是正的。一些元素只是在高压下才变成超导，例如 P、As、Se、Y、Sb、Te、Ba、Ce 和 U。一些过渡金属在被离子溅射在各种基片上成为薄膜时，它的 T_c 显著地升高。例如钨（大块的 T_c 为0.015 K）升至5.5 K，钼（大块的 T_c 为 0.915 K）升至 7.2 K，钛（大块的 T_c 为 0.40 K）升至2.52 K。铬和锂只是在薄膜状态时才是超导的，Bi、Cs、Ge 和 Si 可以在压力下或制成薄膜时成为超导。

表 13.2-1　显示超导元素及其转变温度 T_c 和一些其他特性的周期表

Li 薄膜	Be0.03															
		符号　T_c　K 德拜温度　K 电子比热容　mJ·mol^{-1}·K^{-1} 电子-声子耦合　量纲为 1 态密度 N（E_F）　态/原子　eV										Al 1.2 423 1.4	Si 薄膜 压力	P 压力		
		Sc 0.01 470 10.9	Ti 0.4 415 3.3 0.54 1.4	V 5.4 383 9.8 1.0 2.1	Cr 薄膜						Zn 0.9 316 0.7	Ga 1.1 317 0.60	Ge 薄膜 压力	As 压力	Se 压力	
		Y 压力	Zr 0.6 290 2.8 0.22 0.8	Nb 9.3 276 7.8 0.85 2.0	Mo0.9 460 1.8 0.35 0.6	Tc 7.8 411 6.3	Ru 0.5 580 2.8 0.47 0.9		Pd 辐照		Cd 0.5 210 0.67	IN 3.4 108 1.7	Sn 3.7 196 1.8	Sb 压力	Te 压力	
Cs 薄膜 压力	Ba 压力	La 4.9 6.3 (α) (β)	Hf 0.1 252 2.2 0.14 0.8	Ta 4.4 258 6.2 0.75 1.7	W0.02 383 0.9 0.25 0.5	Re 1.7 415 2.4 0.37 0.74	Os 0.7 500 2.4 0.44 0.68	Ir 0.1 425 3.2 0.4 0.35			Hg 4.2 75 1.8	Tl 2.4 88 1.5 0.8	Pb 7.2 102 3.1 1.55	Bi 薄膜 压力		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7
			Ce 压力					Eu 薄膜								Lu0..1
			Th 1.4 165 4.3	Pa 1.4	U 压力				Am1.0 (β)							

1.2　化合物超导体

超导研究者经常使用这样的表示法：用 A 表示元素，用 B 表示 AB 化合物，用 C 表示 AB_2 化合物，用 D 表示 A_mB_n 二元化合物，用其他字母表示含有三个或三个以上的不同原子的化合物。著名的 Nb_3Sn 类超导体最初曾表示为 β－W结构，这种结构有两种钨原子：一种在立方晶胞的中心，而其他六个在立方晶胞的面上。这些 A_3B 化合物也叫作 A15 化合物。几种结构的化合物包含大量的超导体，它们的结构类型和 T_c 值可见表 13.2-3。显然，具有高于10 K的 T_c 的超导体广泛地分布在这些元素的化合物中。

A15 这个术语指的是具有 Cr_3Si（A_3B）立方结构的一系列化合物，最初将它称为“β－W”结构，如图 13.2-1 所示。人们首先在 V_3Si 上发现 A15 结构的化合物具有超导电性，其 T_c 为 17.1 K。A15 型化合物的一般化学式是 A_3B，具有如图 13.2-1 所示的立方结构（Pm3n，O_h^3），每个单胞有 2 个 B 原子［体心（$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$）和顶角（0，0，0）］和 6 个成对的 A 原子［在面上，（0，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{4}$）（0，$\frac{1}{2}$，$\frac{3}{4}$）（$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{4}$，0）（$\frac{1}{2}$，$\frac{3}{4}$，0）（$\frac{1}{4}$，0，$\frac{1}{2}$）（$\frac{3}{4}$，0，$\frac{1}{2}$）］。两个组元原子各占据点阵的固定阵点，背离传统的化学价的概念，按照金属键结合并具有金属的特性。这种化合物中 A

原子可以是任一种过渡元素（Hf除外），而元素B是过渡元素或者是周期表中Ⅲ族（Al、Ga、In、Tl）、Ⅳ族（Si、Ge、Sn、Pb）、Ⅴ族（P、As、Sb、Bi）和Ⅵ族（Te）元素。当B是金属（Al、Ga、Sn）或非金属（Si、Ge）而不是过渡元素时，A15型超导金属间化合物可产生高 T_c。表13.2-4给出7种A元素和20种B元素形成的60种A15型超导化合物，而另外的两个A15超导体是 V_3Ni（$T_c=0.3$ K）和 W_3O_5（$T_c=11.4$ K）。A15化合物的 T_c 对化学计量比经常是敏感的。例如 Nb_3Ge 的 T_c 可以从6 K升至17 K，最终在理想化学计量比时达到23.2 K的 T_c 最高纪录（保持至1986年）。其他的例子有：Nb_3Ga（从14.9 K升到20.3 K）、V_3Sn（从3.8 K升到17.9 K）和 V_3Ge（从6.0 K升到11.2 K）。但是也有最高 T_c 不是出现在理想化学计量比的，像 Cr_3O_5、Mo_3Ir、Mo_3Pt 和 V_3Ir。这个现象在新的超导体（氧化物超导体）中倒不是稀有的。T_c 还与价电子浓度Ne密切相关。高 T_c 产生于Ne=4.5（Nb_3Ga，$T_c=20.3$ K）、Ne=4.75（Nb_3Ge，$T_c=23.2$ K）、Ne=6.25（Nb_3Pt，$T_c=10.9$ K）和Ne=6.5（Ta_3Au，$T_c=13$ K）。比热系数 γ 和磁化率 χ 也遵循类似的规律。人们正是以这样的一些经验规律为指导，寻找出一大批A15型高 T_c 超导体。A15化合物的超导能隙 $2\Delta/K_BT_c$ 在一个宽范围内变化（0.2～4.8），低的能隙值可能意味着连接不良。A15型有一些弱耦合化合物，例如 V_3Si（$2\Delta/K_BT_c=3.5$），也有一些强耦合化合物，如 Nb_3Sn（$2\Delta/K_BT_c=4.3$）和 Nb_3Ge（$2\Delta/K_BT_c=4.3$）。A15化合物的电子声子耦合常数 λ 在弱耦合值（0.1）和强耦合值（2.0）之间变化。某些A15化合物在温度高于 T_c 时经历一个可逆的结构相转变，从高温立方相转变到稍偏离立方的低温四方相（$|c-a|/a=3\times10^{-3}$）。转变时，原子基本维持原位，单胞体积也保持不变。一些高 T_c 的传统超导体都会有结构相变或声子软化，例如NbN、Nb_3Sn 和 V_3Si。A15型超导体没有同位素效应（$M^{\alpha}T_c$=常数），即 $\alpha=0$。另外，其 T_c 随压力 p 的变化的数据显得非常分散。在1953～1973年间，相继发现了 V_3Si（$T_c=17$ K）、Nb_3Sn（$T_c=18$ K）Nb_3Ge（$T_c=23.2$ K）。这些A15型化合物是第二代高 T_c 超导体。已经实用的超导体有 Nb_3Sn（上临界磁场 H_{c2} 为25 T左右）和 V_3Ga，V_3Ga 在高磁场区有较高的临界电流密度，常被用来制造磁场超过15 T的超导磁体。

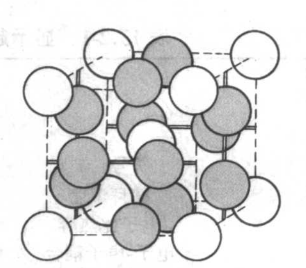


图13.2-1　A15化合物 A_3B

表13.2-2　超导元素特性表

元素	Ne	晶体结构	T_c/K	θ_D/K	B_c/mT	$2B_c/T_c$ /mT·K^{-1}	γ /mJ·mol^{-1}·K^{-1}	$\chi/10^{-6}$ cm^3·mol^{-1}	λ	μ_c^*	dT_c/dP K/GPa	p /GPa	α	WF /eV	$E_g=2\Delta$ /meV	E_g/kT	$D(E_F)$ /eV	Z
Be	2	hcp	0.026	940			0.21							5.0				4
Al	3	fcc	1.18	420	10.5	18	1.4							4.3	0.35	3.4		13
Sc	3	hcp	0.5	470			10.9							5.9				21
Ti	4	hcp	0.40	415	5.6		3.3	155	0.38	0.17	0.6	0～1.4		4.33			≈1.4	22
V	5	bcc	5.40	383	141.0	52	9.82	300	0.60	0.17	6.3	0～2.5		4.3	1.6	3.4	≈2.1	23
Zn	12	hcp	0.85	316	5.4	12	0.66						0.45	4.3	0.26	3.2		30
Ga	3	orthr	1.08	325	5.83	11	0.60							4.0	0.33	3.5		31
Zr	4	hcp	0.61	290	4.7	15	2.77	129	0.41	0.15	15.0	0～2.0	0	4.05			≈0.8	40
Nb	5	bcc	9.25	276	206.0	45	7.80	212	0.82	0.15	-2.0	0～2.5		4.3	3.0	3.8	≈2.1	41
Mo	6	bcc	0.92	460	9.6	21	1.83	89	0.41	0.10	-1.4	0～2.5	0.37	4.6	0.26	3.4	0.65	42
Tc	7	hcp	7.9	411	141.0	36	6.28	270			-12.5	0～1.5		5.0	2.4	3.6		43
Ru	8	hcp	0.49	580	6.9	28	2.8	39	0.38	0.14	-2.3	0～1.8	0	4.7	0.15	3.5	0.91	44
Cd	12	hcp	0.517	210	2.8	11	0.69						0.5	4.2	0.14	3.2		48
In	3	tetrg	3.41	108	28.2	17	1.67							3.8	1.05	3.6		49
Sn（w）	4	tetrg	3.72	195	30.5	16	1.78						0.47	4.38	1.2	4.4		50
La（α）	3	hcp	4.9	152	80.0	33	9.8				190	0～2.3			1.5	3.5		57
La（β）	3	fcc	6.1	140	110.0	37	11.3				110				1.5			57
Lu	3	hcp	1.0		<35.0										0.028	3.3		71
Hf	4	hcp	0.13	252	1.27	20	2.2	70	0.14		-2.6	0～1.0			0.044	3.9	0.83	72
Ta	5	bcc	4.47	258	82.9	37	6.15	162	0.75		-2.6				1.4	≈3.5	≈1.7	73



续表 13.2-2

元素	Ne	晶体结构	T_c /K	θ_D /K	B_c /mT	$2B_c/T_c$ /mT·K^{-1}	γ /mJ·mol^{-1}·K^{-1}	$\chi/10^{-6}$ $cm^3\cdot mol^{-1}$	λ	μ_c^*	dT_c/dP K/GPa	p /GPa	α	WF /eV	$E_g=2\Delta$ /meV	E_g/kT	$D(E_F)$ /eV	Z
W	6	bcc	1.5	383	0.12	16	0.90	53	0.25					4.5	≈0.006	≈4.5	≈0.5	74
Re	7	hcp	1.70	415	20.0	24	2.35	68	0.37	0.10	−2.3	0~1.8	0.23		0.78	3.4	0.76	75
Os	8	hcp	0.66	500	7.0	21	2.35	13	0.44	0.12	−1.8		0.20		0.29	4.8	0.70	76
Ir	9	fcc	0.11	425	1.6	29	3.2	2.4	0.35						0.048	5.6		77
Hg (α)	12	trig	4.15	88	41.1	20	1.81						0.50	4.52	1.7	4.6		80
Hg (β)	12	tetrg	3.9	93	33.9	17	1.37											80
Tl	3	hcp	2.38	79	17.8	15	1.47		0.80				0.50	3.7	0.79	3.8		81
Pb	4	fcc	7.20	96	80.3	22	3.1		1.55				0.48	4.3	2.7	4.3		82
Th	4	fcc	1.38	165	16.0	23	4.32								0.41	3.4		90
Pa	5		1.4															91
Am	9	fcc	1.0															95

注：1 – Ne 为价电子数；θ_D 为德拜温度；B_c 为临界场；γ 为电子比热容参量；χ 为磁化率；λ 为电子-声子耦合常数；μ_c^* 为库伦赝势；p 为压强；WF 为功函数；2Δ 为能隙；$D(E_F)$ 为费米面态密度。2 – Sn 在低于 13.2℃时是金刚石结构的灰锡，高于 13.2℃时是白色四角晶体 ω；L_a 在高于 310℃时是 fccβ 形态，在较低温度时是 hcpα 形态。

表 13.2-3　结构类型和每种类型的典型化合物的转变温度

结构和类型	典型化合物	T_c/K	个数	类型
B1，NaCl，面心立方	MoC	14.3	26	a
B2，CsCl，体心立方	VRu	5.0	10	b
A13，MnP，斜方晶	GeIr	4.7	10	c
A12，α – Mn，体心立方	$Nb_{0.18}Re_{0.82}$	10	15	d
$B8_1$，NiAs 六方晶	$Pd_{1.1}Te$	4.1	18	e
$D10_2$，Fe_3Th_7，六方晶，3 – 7 混合物	B_3Ru_7	2.6	12	f
$D8_b$，CrFe，四方晶，σ – 相	$Mo_{0.3}Tc_{0.7}$	12.0	27	g
C15，$MgCu_2$，面心立方，Laves 相	HfV_2	9.4	40	h
C14，$MgZn_2$，六方晶，Laves 相	$ZrRe_2$	6.8	19	i
C16，Al_2Cu，体心四方晶	$RhZr_2$	11.3	16	j
A15，UH_3，立方晶	Nb_3Sn	18	60	k
$L1_2$，$AuCu_3$，立方晶	La_3Tl	8.9	24	l
双联重系列费米子	UBe_{13}	0.9	9	m
二元混杂复合物	MoN	14.8	170	n
C22，Fe_2P，三角晶	HfPRu	9.9	11	o
$E2_1$，$CaTiO_3$，立方晶，钙钛矿	$SrTiO_3$	0.3		p
$H1_1$，$MgAl_2O_4$，立方晶，尖晶石	$LiTi_2O_4$	13.7	3	q
B_4CeCo_4，四方晶，硼化物	YRh_4B_4	11.9	10	r
$PbMo_6O_8$，三角晶，Chevrel 相	$LaMo_6Se_8$	11.4	88	s
$Co_4Se_5Si_{10}$，四方晶	$Ge_{10}As_4Y_5$	9.1	11	t

表 13.2-4　一些 A15 化合物 A_3B 的超导转变温度 T_c　K

A_3 / B	Ti	V	Cr	Zr	Nb	Mo	Ta
Al		11.8			18.8	0.6	
Ga		16.8			20.3	0.8	
In		13.9			9.2		
Si		17.1			19	1.7	
Ge		11.2	1.2		23.2	1.8	8.0
Sn	5.8	7.0		0.9	18.0		8.4
Pb				0.8	8.0		17
As		0.2					
Sb	5.8	0.8			2.2		0.7
Bi				3.4	4.5		
Tc						15	
Ru			3.4			10.6	
Rh		1.0	0.3		2.6		10.0
Pd		0.08					
Re						15.0	
Os		5.7	4.7		1.1	12.7	
Ir	5.4	1.7	0.8		3.2	9.6	6.6
Pt	0.5	3.7			10.9	8.8	0.4
Au		3.2			11.5		16.0
Tl				0.9	9		

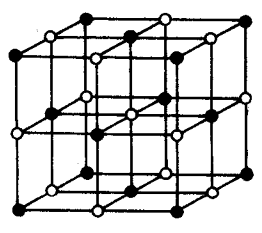
1.3　合金超导体

合金是其组成原子无规则地分布在晶格位置上的固溶体或混合物，而金属间化合物具有确定的原子比，是结晶有序的。某些合金在特殊的原子比时也成为有序的。无规则的和有序的物质都能成为超导体。在二元无规则合金中，两种过

渡元素能以任何比例混合。这种合金的 T_c 可以比每一种元素的 T_c 都高，可以在其中间，也可以比其低。合金的 T_c 随其价电子数 Ne 而变化，当 Ne 接近 4.7 和 6.5 时，出现 T_c 的极大值。合金的电子比热系数 γ 也有类似的规律。在表中所列的合金类型是二元的，其大多数的组分原子比为 1:1，1:2，1:3。大多数的超导合金至少有一个组分是元素超导体，有时，例如 $NbTc_3$、VRu，两个组分都是元素超导体。由铌和钛组成的合金超导材料，具有良好的加工性能，是应用最广的实用超导材料（工作磁场低于 8 T，温度低于 5 K），典型的 NbTi 合金超导材料有 Nb50%（质量分数）Ti 和 Nb46.5%（质量分数）Ti 等。

1.4 B-1（化合物）超导体

这种 B-1 型化合物超导体具有 NaCl 的晶体结构，分子式为 AB，在图 13.2-2 所示的 NaCl 晶格上分布有金属原子 A 和非金属原子 B。目前已发现 26 种 B1 化合物是超导的，其中，碳化物 AC 和氮化物 AN 具有较高的转变温度 T_c（例如 NbN 的 T_c 为 17 K），T_c 高于 10 K 的 B1 化合物超导体，其金属原子 A 是 Nb、Mo、Ta、W 和 Zr，而 Nb 似乎总是最好的。表 13.2-3 给出了一些超导的 NaCl 型（B-1 型）化合物。NaCl 型超导体在晶格中会有少量的空位，例如 YS 有 10% 的空位，这意味着化学分子式要改写为 $Y_{0.9}S_{0.9}$。也有像 $Ta_{1.0}C_{0.76}$ 这样非化学计量的 NaCl 型超导化合物。一般，空位是无规则的，但有时也会是有序的。在 1932 ~ 1953 年间，从发现 T_c 为 11 K 的 NbC 到发现 T_c 为 17.8 K 的 $NbN_{0.7}C_{0.3}$，具有 NaCl 结构或 B-1 结构的化合物超导体，成为第一代高 T_c 的超导材料。MoC 具有碳化物中最高的 T_c（14.3 K），但添加任一元素都会使它的 T_c 下降。NbN 具有二元氮化物中最高的 T_c（17.3 K）。具有 B1 结构化合物的最高 T_c 出现在合金氮化物（Nb - Ti）N 和合金碳氮化物（Nb - Ti）（CN），它们的 T_c 都是 18 K。具有实际意义的化合物是 NbN 和 $NbN_{0.7}C_{0.3}$。



●A ○B

图 13.2-2 NaCl 的结构

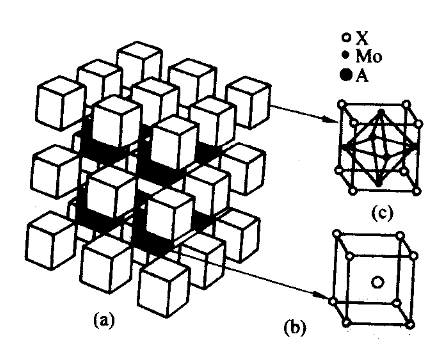


图 13.2-3 Chevrel 相 $A_xMo_6X_8$ 的结构

1.5 拉夫斯（Laves）相超导体

金属 AB_2 化合物（Laves 相）中有几十种是超导的，在表 13.2-5 中给出了一些 Laves 相化合物的超导转变温度 T_c。C15（$MgCu_2$ 型）Laves 相有立方（Fd3m，O_h^7）结构，C14（$MgZn_2$ 型）Laves 相是六角型结构，C36（$MgNi_2$ 型）Laves 超导体 $HfMo_2$ 也有大单胞六角型结构，上述三种化合物统称为 Laves 相。具有最高 T_c 的 Laves 相是立方 $MgCu_2$（C15）型结构。以 ZrV_2 和 $ZrRe_2$ 为代表的 Laves 相超导体的一个优点是这些物质不像具有相应 T_c 的金属间化合物和合金那样硬和脆。一些 Laves 相有 10 K 以上的 T_c 和高的临界场，例如（ZrHf）V_2 的 T_c = 10.9 K，上临界场 B_{c2} = 24 T。

1.6 谢弗尔（Chevrel）相超导体

1971 年 Chevrel 等发现了以硫化钼为基的一类新的三元化合物，次年，发现这些 Chevrel 相有许多是超导的。Chevrel 相 $A_xMo_6X_8$ 是由 Mo_6X_8 型离子团和金属离子 A 组成的化合物超导体，大都是三元过渡金属硫族化物，这里 A 几乎可以是任一元素，而 X 是 S、Se 或 Te。图 13.2-3 是 Chevrel 相的结构图。Chevrel 相化合物有较高的 T_c 和很高的上临界场 Bc_2，但临界电流密度有些低，典型值为 2 ~ 500 A/cm^2。在 $Cu_{1.5}Mo_6S_8$ 中以氧替代硫可提高其 T_c。表 13.2-6 给出了几十种这些体心立方系超导体及其 T_c，典型的有 $PbMo_6S_8$ 等。Chevrel 相的电子和超导的特性主要取决于 Mo_6X_8 原子团，A 离子与超导特性无关是显见的。早期对元素、合金和化合物的研究都认为磁性与超导性不可能在同一材料中同时存在，但在 Chevrel 相中，磁有序和超导可以共存。当 A 是稀土元素时（Nd、Gd、Dy、Ho、Er、Yb 等），在 Chevrel 相的晶体结构中，贡献超导电子的部分被局限在一定的原子簇内，与贡献磁性的稀土 4f 电子能明显分开，其间的交换作用极弱，稀土元素的磁态不影响超导特性，从而磁性与超导性可以在一定范围内得以共存。但当 A 是过渡金属离子时，磁特性会抑制超导性。

表 13.2-5 一些 Laves 相（AB_2）化合物的超导转变温度 T_c K

A \ B_2	V	Mo	Re	Ru	Os	Rh	Ir	Pt	Te
Ca						6.4	6.2		
Sr						6.2	5.7		
Sc			4.2	2.3	4.6	6.2	2.5	0.7	
Y			1.8	2.4	4.7		2.1	0.5	
La				4.4	8.9		0.5		
Zr	9.6	0.13	6.8	1.8	3.0		4.1		7.6
Hf	9.4	0.07	5.6		2.7				5.6
Lu				0.9	3.5	1.3	2.9		
Th			5.0	3.5			6.5		

表 13.2-6 一些 Chevrel 化合物的超导转变温度

$A_xMo_6S_8$	T_c/K	$A_xMo_6Se_8$	T_c/K	各种化合物	T_c/K
Mo_6S_8	1.6	Mo_6Se_8	6.4	$Pb_{0.9}Mo_6S_{7.5}$	15.2
$Cu_2Mo_6S_8$	10.7	$Cu_2Mo_6Se_8$	5.9	$PbGd_{0.2}Mo_6S_8$	14.3
$LaMo_6S_8$	6.6	$La_2Mo_6Se_8$	11.7	$PbMo_6Se_8$	12.6
$PrMo_6S_8$	4.0	$PrMo_6Se_8$	9.2	$Sn_{1.2}Mo_6Se_8$	14.2
$NdMo_6S_8$	3.5	$NdMo_6Se_8$	8.4	$SnMo_6Se_8$	11.8



续表 13.2-6

$A_xMo_6S_8$	T_c/K	$A_xMo_6Se_8$	T_c/K	各种化合物	T_c/K
$Sm_{1.2}Mo_6S_8$	2.9	$Sm_{1.2}Mo_6Se_8$	6.8	$LiMo_6Se_8$	4.0
$Th_{1.2}Mo_6S_8$	1.7	$Th_{1.2}Mo_6Se_8$	5.7	$NaMo_6Se_8$	8.6
$Dy_{1.2}Mo_6S_8$	2.1	$Dy_{1.2}Mo_6Se_8$	5.8	KMo_6Se_8	2.9
$Ho_{1.2}Mo_6S_8$	2.0	$Ho_{1.2}Mo_6Se_8$	6.1	$Br_2Mo_6S_6$	13.8
$Er_{1.2}Mo_6S_8$	2.0	$Er_{1.2}Mo_6Se_8$	6.2	$I_2Mo_6S_6$	14.0
$Tm_{1.2}Mo_6S_8$	2.1	$Tm_{1.2}Mo_6Se_8$	6.3	$BrMo_6Se_7$	7.1
$Yb_{1.2}Mo_6S_8$	≈8.7	$Yb_{1.2}Mo_6Se_8$	5.8	IMo_6Se_7	7.6
$Lu_{1.2}Mo_6S_8$	2.0	$Lu_{1.2}Mo_6Se_8$	6.2	$I_2Mo_6Te_6$	2.6

1.7　重电子系统超导体

在 1987 年之前的几年里，重电子超导体是研究的重点对象。所谓重电子超导体，就是其有效导电电子质量 m^* 大于 100 个电子的质量，物理学家又把它叫做“重费米子超导体”。1979 年发现了第一个这样的超导体 $CeCu_2Si_2$，于 1983 ~ 1985 年间又发现了 UBe_{13}、UPt_3 和 URu_2Si_2。在1991 ~ 1992 年又新发现重电子超导体 $Ce_3Bi_4Pt_3$、UNi_2Al_3、UPd_2Al_3 和 YbiPt。稀土元素 Ce 有两个 4f 电子、锕系元素 U 有三个 5f 电子，它们能和导电电子混合而在费米面附近形成尖锐的能带，这样的能带给出高的态密度，也就给出大的有效质量 m^*。Ce 和 U 的 f 电子壳层的电子也负有形成超导态的作用。其他的稀土和锕系元素在费米面处并不形成这样的杂化能带。大的有效质量 m^* 对超导材料的一些性质会有显著的影响。一般，重电子超导体的电子比热容系数比其他超导化合物要大 10 倍以上，重电子系统经常表现出两个有序转变：T_c 时的超导转变和 T_N（Neel 温度）处的反铁磁有序转变。重电子超导体在低温比热容、超声吸收和抗磁驰豫率等物理量上不服从传统 BCS 超导体的指数激发特性，而是具有简单的幂次规律。这些特性与非声子机制的各向异性配对超导相类似，表明了重电子超导体具有与电声子相互作用不同的非常规类型的超导电性。新的氧化物超导体也是如此。氧化物超导体也有大的有效质量的报导，例如 LaSrCuO 的 $m^*/m = 12$，YBCO 的 $m^*/m = 5, 9, 10^2$。重电子系统与氧化物高 T_c 超导体同属强关联电子系统，是凝聚态物理研究的前沿领域。在临界场、电阻率、超声衰减、热导率上，重电子超导体是各向异性的。一般，这种超导体的下临界场 B_{c1} 在 0 K 下是几个 mT，而上临界场 B_{c2} 在 0 K 下是 1 ~ 2 T。dB_{c2}/dT 的绝对值是大的，像 $CeCu_2Si_2$ 是 − 10 T/K，UBe_{13} 是 − 44 T/K。伦教参透深度 λ_L 是几千埃。超导转变温度 T_c 都很低。

1.8　其他超导体

其他超导体还有：电荷转移有机物（charge transfer organics），硫族化物和氧化物（如 $SrTiO_3$，$Li_xTi_{3-x}O_4$，$LiTi_2O_4$，$CuRh_2Se_4$，CuV_2S_4，$CuRh_2S_4$），钡铅铋钙钛矿氧化物，钡钾铋立方钙钛矿氧化物，富勒烯（化合物 MC_{60}）超导体，硼碳化物超导体等。

2　实用 NbTi 超导合金

NbTi 超导合金自从 20 世纪 60 年代初被发现以来得到广泛应用，这主要是由于这种合金具有良好的加工塑性、很高的强度以及良好的超导性能。另外，很重要的一点是这种超导体的原材料及制造成本远低于其他超导材料；这种超导材料在绞缆、绕制以及其他应用方面的组装工序之前就可以进行提高超导体性能的热处理工序；它的屈服强度与钢材接近等优点。这些优异的性能将确保 NbTi 超导合金在今后一段相当长的时间内继续广泛应用。目前 NbTi 超导材料主要应用于磁共振成像（MRI）、核磁共振（NMR）、实验室仪器、粒子加速器、扫雷、矿石磁分离、磁悬浮列车、超导储能（SMES），其中 MRI 每年消耗的 NbTi 超导线约 1 000 t 左右。

2.1　NbTi 合金相图

NbTi 二元合金相图如图 13.2-4 所示。工业部门一般采用质量分数相图进行合金设计，如 Nb47Ti，因为质量非常直观地反映合金的价格与成本，而在物理、力学等性能研究方面，常采用摩尔分数相图。富 Ti 的 NbTi 合金在高温的 β 相区淬火至室温时，将会有马氏体转变（α）。工业化应用的标准合金，如 Nb47Ti 都不在这个成分区域，这种合金在室温或者更低温度一般是亚稳态 β 相组织。工业化生产过程中的冷、热加工都是在这种组织状态下进行，因为这种 β 相（体心立方固溶体）组织的合金具有优越的冷、热加工性能，可达到很大的断面收缩率。而处于 α + β 相区成分合金（α 为密排六方结构）的塑性差，但有利于提高超导体性能。

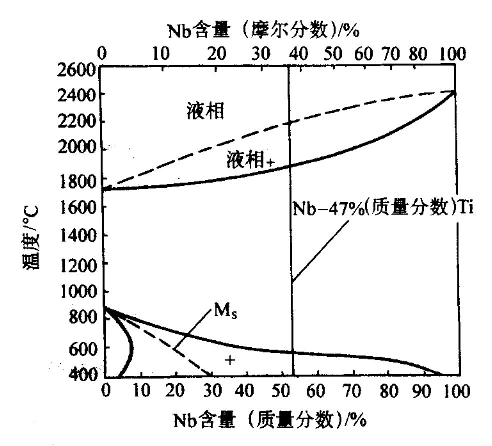


图 13.2-4　NbTi 二元合金相图

2.2　NbTi 合金物理性能

NbTi 合金的晶格常数在整个 β 单相区的变化不超过 2%，同样地，这种单相超导体的比热容、磁化率、临界温度 T_c 及热膨胀系数等变化也很小。但是 β 相发生分解后，与散射相关的性能，如电阻率、热传导，将随 Ti 含量变化呈线性关系。NbTi 的电子比热容系数大约为 1 000 J/m³·K，德拜温区为 250 ~ 300 K。NbTi 超导体的 T_c、ρ 以及上临界场 H_{c2}，随合金成分变化的曲线如图 13.2-5 所示。随 Ti 元素含量的变化，临界温度 T_c 变化不是很大。纯 Nb 的 T_c 为 9.23 K，Nb50Ti 的 T_c 为 8.5 K，在 Nb30Ti 处有一个微弱的峰值 9.8 K。但当 Ti 含量超过 50%（质量分数）时，T_c 减小很明显。NbTi 合金的 ρ 随 Ti 含量增加而增加。对于工业 NbTi 超导合金，其 ρ 一般在 55 ~ 65 μΩ·cm，而纯 Nb、纯 Ti 室温下的 ρ 分别是 12.5 μΩ·cm 和 ~ 40 μΩ·cm 左右。在 4.2 K 时，Nb44Ti 合金的上临界场 $\mu_0 H_{c2}$ 出现最大值为 11.6 T，而且成分范围从 Nb40Ti 到 Nb52Ti 合金的 H_{c2} 都超过 11 T。工业用 Nb47Ti 合金既具备良好的机械加工性能，又具有很好的物理性能。

2.3　实用 NbTi 导体的制造

实用化 NbTi 超导体的制造，一般包括合金制备、合金棒加工、多芯复合体组合与加工、多芯超导线热处理等工艺过程，其具体工艺流程如图 13.2-6 所示，但不同制造公司工艺流程稍有变化。

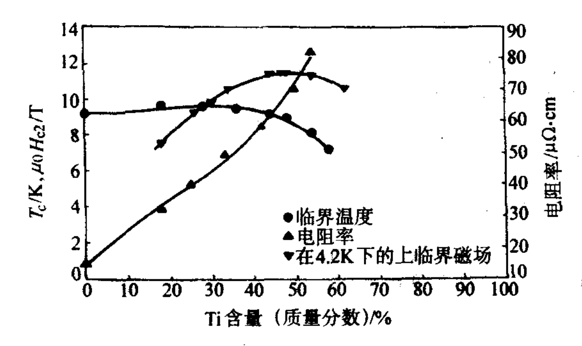


图 13.2-5　NbTi 合金在 4.2 K 下的临界温度 T_c，上临界磁场 $\mu_0 H_{c2}$，以及 293 K 下的电阻率 ρ 随合金成分变化的曲线

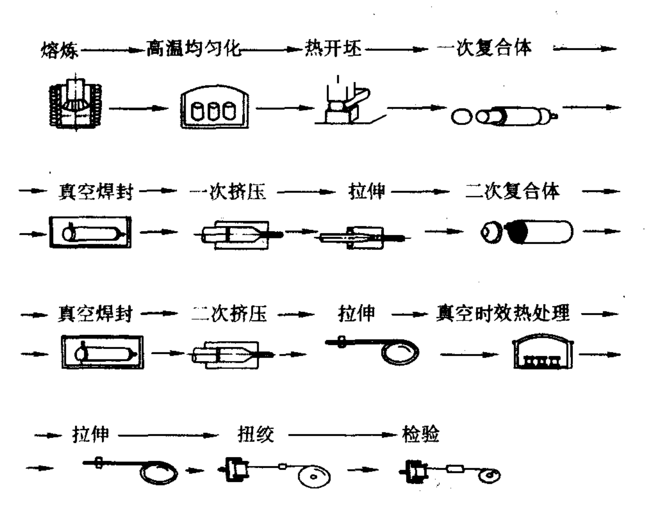


图 13.2-6　NbTi 多芯超导线制造工艺流程

1）NbTi 合金熔炼　最佳 NbTi 合金配比，一般为 46%～50%Ti 的范围内，这主要是受产品性能、生产成本及工艺过程等因素的限制。高 Ti 含量，原料成本低，α－Ti 沉淀相析出速度快，析出量大，但是在第一次热处理前需要更大的加工量，以避免非理想形态的沉淀相的形成。低 Ti 含量，加工性能好，但在热处理过程中不能形成足够多的沉淀相，对提高 NbTi 超导体的临界电流密度不利。低杂质含量、高均匀性 NbTi 合金是制备高质量（尤其是超细芯丝）NbTi 多芯超导线的基础，其铸锭一般采用自耗电弧炉、电子束炉、等离子炉熔炼等。由于 Ti 合金的固液相界宽以及高熔点纯 Nb 的存在，因此熔炼过程中至少要重熔一次，以避免微观、宏观成分的不均匀性，消除 Nb 不熔块。

要进一步提高 NbTi 合金的微观均匀性，则需要将 NbTi 合金锭进行高温均匀化退火，但会使晶粒明显增大。要检验 NbTi 合金的宏观非均匀性及 Ti 斑或 Nb 不熔块检验，可以采取对铸锭截面取片状样进行 X 光透视，微区成分均匀性可以采用电子探针来检测。工业上 Nb47Ti 合金铸锭的化学成分及均匀性标准，如表 13.2-7 所示。

表 13.2-7　工业用 Nb47Ti 合金铸锭的化学成分及成分均匀性

牌号	化学成分①/%											
	C	N	H	O	Fe	Al	Ni	Cr	Cu	Si	Ta	Ti
Nb47Ti	≤0.015	≤0.015	≤0.003	≤0.06	≤0.015	≤0.005	≤0.005	≤0.001 5	≤0.005	≤0.01	≤0.2	47±1.5

①　指质量分数。

2）NbTi 合金棒加工　高均匀 NbTi 棒材除成分均匀性外，还有力学性能的均匀性。商业化生产铸锭直径一般在 200～600 mm，经过热锻至 50～150 mm。假设退火再结晶态的 ϕ150 mm 的 NbTi 棒加工至直径为 50 μm 的 NbTi 芯丝，其总应变值 $\varepsilon_{总}$ 达到 16（断面收缩率达 10^8 数量级）。因此 NbTi 棒必须具有非常好的塑性、较低硬度、较低的加工硬化速率，无硬颗粒夹杂、晶粒尺寸细小且大小均匀。表 13.2-8 列举了工业用 Nb47Ti 棒部分间隙元素含量标准。

表 13.2-8　Nb47Ti 合金棒部分工业标准

牌号	间隙元素含量①/%　≤			
	C	N	H	O
Nb46.5Ti	0.02	0.015	0.004 5	0.07
NbTi50	0.02	0.015	0.004 5	0.07

①　为质量分数。

棒材的晶粒度应符合如下要求：直径小于 50 mm 棒材，晶粒度达到 5 级以上；直径在 50～100 mm 之间棒材，晶粒度达到 2.5 级以上；直径在 100～152 mm 之间棒材，晶粒度达到 1.5 级以上；直径在 152 mm 以上棒材，晶粒度达到 1 级以上。棒材硬度 Hv 应低于 170。超声波探伤应符合如下条件：直径小于等于 16 的棒材，内伤尺寸小于 0.36 mm；直径 16～100 mm 之间的棒材，内伤尺寸小于 2.5 mm；大于 100 mm的棒材，内伤尺寸小于 2.5 mm。表面质量要求棒材经净化处理后表面应清洁，无裂纹、缝隙、气泡、针眼、残留润滑剂、氧化物及其他脏物。粗糙度应符合：端部小于 7.5 μm，表面小于 3 μm。

3）稳定化材料　除特殊用途，实用化的 NbTi 超导材料都是多芯超导体，就是成百上千根 NbTi 细丝埋覆在起稳定超导作用的基体中，这种基体一般是高电导率的无氧铜或高纯铝。为了防止超导磁体由于摩擦、涡流等引起的失超，必须有足够的稳定化材料，一是及时将热量传向冷却介质，二是提供电流旁路。因此，稳定化材料应有好的电导率和热导率，如高纯度 Al 和 Cu。对加速器用 NbTi 稳定体材料与超导材料横截面比值，一般在 1.2～1.5。有些应用领域为确保稳定性及安全性，这个比值可以达到 10 左右。经常用剩余电阻率比（RRR）来说明稳定化材料质量的高低。RRR 通常指室温 293 K 时的电阻率除以低温（4.2 K）下电阻率的饱和值。通常超导磁体要求稳定体材料的 RRR 比应在 30～150，甚至更高。一般通过 250℃以下保温 1 h 可明显提高无氧铜的 RRR，但 RRR 过高的无氧铜容易导致超导芯之间产生耦合；另外，Cu 的电阻率受磁场的影响较大，因此将 RRR 提高至 100 以上没有太多的可取之处。Al 是另一个选择，不同于 Cu，Al 在磁场增加过程中，其电阻率很快达到饱和，非常高的 RRR 是有益的。稳定体材料的另一个作用就是防止在交流状态或磁场变化速率较快的情况下多芯超导线中芯丝之间的基体中产生涡流，从而减少超导体的交流损耗。常用的方法是增加基体稳定材料的电阻率，即在 Cu 中加入5%～30%的 Ni，形成面心立方的 CuNi 合金，这种合金具有很好的加工塑性，而且作为基体材料，在强度和硬度方面与 NbTi 芯丝能更好地匹配，有利于超细芯丝超导线的制备。

4）阻挡层材料　通常在 NbTi 合金与 Cu 基体之间置入阻隔材料，以避免在热挤压和时效热处理过程中形成硬而脆的 $TiCu_4$ 等金属间化合物。这种金属间化合物颗粒不随多芯线同步变形，使 NbTi 芯丝最终呈现沿长度方向直径严重不均匀的香肠状，甚至断芯，最终使超导线的总的临界电流密度明显下降。Nb 是目前广泛采用的一种阻隔层材料，Nb 与 Cu 的固溶度非常低，Nb 本身具有非常好的加工塑性，而且

能与 Cu 及 NbTi 形成良好的冶金结合，Nb 阻隔层的厚度不能太厚，否则在 Cu 比不一定的情况下，使载流的 NbTi 芯丝的横截面积减少，减少超导线的工程电流密度，但 Nb 阻隔层在最终热处理过程中要有一定厚度来确保 NbTi 芯丝的均匀性，一般地说，Nb 阻隔层的厚度为 0.6 μm 较为合理。如果最终附加应变取 4～5，成品多芯线中芯丝直径越细，阻隔层所占比例越大。对于芯丝直径 6～9 μm 的成品线，阻隔层占整个线材的体积比一般为 4%左右。

5）多芯复合体的组合设计　热挤压前的多芯复合体设计，就是根据成品超导线的参数要求，如线径、芯径、铜比等，来推算包套阻隔层、NbTi 棒的尺寸，以及挤压次数。多芯复合线中 NbTi 芯丝间都是紧密地排列，从心部到外部都是按六边形的层状排列，各层的根数依次构成等差级数的关系，如 6，12，18，24，30，36……，即 $Q_n=6n$，Q_n 为某一层的根数，n 为层数。一般来说，应根据挤压设备的能力确定复合锭铜包套的最大外径，铜包套的内径则应根据所要求的 Cu 比、芯丝直径、线径等来确定，一般可以通过几何作图法或经验公式来确定芯棒直径。用大直径圆形芯棒组装包套，其填充系数较低，约有 15%～25%的空隙，这样复合锭坯在挤压时其中的芯棒发生扭动及芯丝形状的分布呈观不规则状态。为此，通常使用六角形的芯棒，一般地填充系数可达 95%以上。在多芯复合体设计时，要充分考虑 NbTi 芯丝的间距。

6）挤压与拉伸　商品化 NbTi 超导线都是采用热挤压使 NbTi 棒、Nb 阻隔层以及 Cu 基体之间形成结合强度很高的冶金结合，这对提高超导线质量及成品率有非常重要的意义。另外，挤压法与套管拉伸法相比其生产效率高，有利于大规模化生产。对于 MRI 磁体用 NbTi 超导线的芯数较少（100 芯以下），一般采用给 Cu 圆柱体上钻孔。再将包有阻隔层的 NbTi 棒插入成为复合体。Cu 圆柱体的外径受挤压机挤压筒内径和挤压能力的限制，一般为 250～400 mm，NbTi 棒直径为 5～25 mm，只需一次挤压即可。对于芯丝数目较多的超导线（10 000 芯），如 LHC 磁体用超导线，通常采用两次挤压。第一次挤压是单芯棒挤压，即将一根带有 Nb 阻隔层的 NbTi 棒装入 Cu 包套中挤压，复合体的尺寸大小要根据二次套体所需的单芯复合棒数量而定。一次挤压棒经冷拉伸至直径 1～3 mm 的六角棒，定尺切断再装入二次包套中，一次的单芯复合棒外层全部覆盖 Cu，同种材料有利于二次挤压过程中芯棒、包套间的冶金结合。二次复合体中心几根单芯棒被 Cu 取代，主要是防止在挤压过程中挤压棒心部产生空腔或芯丝断裂；另外一个目的为提高超导线体稳定性。多次挤压复合可以获得芯丝数目很多（$>10^6$ 芯）和芯丝直径很小（<0.1 μm）的多芯超导线，但多次挤压降低了成品率和芯丝的均匀性。所有的挤压过程都是一样的，即复合锭组装后，进行真空焊封、检验、等静压、再加热至 500～650℃。加热温度和保温时间尽可能使 NbTi 合金中保留多的加工态组织，这对最终超导线中 NbTi 合金的冷加工的累计叠加非常重要，对提高芯丝的形态及分布均匀性，提高超导线性能很有意义。

7）时效热处理及冷加工　热挤压复合棒通过冷拉伸减径至 25～40 mm 进行热处理，主要目的是在亚稳的 β 相 NbTi 合金中析出 α－Ti 沉淀相，作为磁通钉扎中心，提高超导线的性能。目前工业化生产很多采用在 420℃保温 80 h，共热处理三次，虽然这个参数可以在很大的范围内进行调整，如在 375～420℃温区热处理 3～6 次，同样可以获得非常高的临界电流密度。无论选择什么样的热处理制度，NbTi 合金的成分均匀性是先决条件，因为 α－Ti 沉淀相的析出速率及其形态对合金的成分非常敏感。热处理及冷加工的最终目的是在 NbTi 合金中形成大量细小、弥散分布的 α－Ti 沉淀相颗粒。提高热处理温度（如 420℃），延长热处理时间，有利于加快沉淀相的析出速度，但容易导致沉淀相粒子尺寸粗大。热处理温度较低时（如 375℃），沉淀相的析出速率低，而且析出相的数量较少，则需要较多的热处理次数和较长的热处理时间。

8）最终线材变形　最后一次热处理后，对线材进行最终的拉伸，称为最终附加应变，主要是将芯丝直径加工至设计要求，另外就是在超导芯中形成纳米态组织，以产生强的磁通钉扎力。最终附加应变 ε_f 一般取在 3～5 范围内。对于加速器磁体用超导线，芯数一般为 10 000 左右，铜超比为 1.3 左右，而成品线线径为 0.76 mm，如果最终附加应变取 4，则最后一次热处理的超导线直径应为 5.6 mm 左右。在冷拉伸过程中，道次断面收缩率一般取在 15%～25%。最后多芯线要经过扭转，以避免芯丝间出现耦合电流，扭转节矩一般在 0.3～3 cm 范围内，对于应用于磁场变化速度较快的超导线，扭转节矩可以取小一些。

9）绞缆　超导磁体所需的电流一般是单根超导线所承载电流的若干倍，所以制作电缆是制作超导磁体的一个很重要的环节。电缆包括超导复合线、绝缘材料、附加基体稳定材料、支撑骨架、冷媒通道以及外层套管等，电缆制作技术与常规电力工业的基本接近。

10）人工钉扎中心　1985 年有人在 NbTi 超导线中引入人工磁通钉扎中心（APC），而不通过热处理产生磁通钉扎结构。这种方法与常规工艺相比，有以下优点：①钉扎材料可以选用非 NbTi 合金材料，可能具有比 α－Ti 沉淀相更强的磁通钉扎力；②钉扎中心可以人为地组合或排列成特殊的几何形状，以与磁通点阵很好匹配，产生更好的钉扎效果；③钉扎中心在工艺开始阶段可以选用相同的形状和尺寸，以保证在最终线材中钉扎中心保持很好的尺寸及分布均匀性；④钉扎中心材料可以改善和提高最终线材的其他超导性能，如临界转变温度；⑤在不需较大改变复合体设计的情况下，钉扎中心的体积分数可以远大于 20%。正是由于有这些潜在的优点，从 20 世纪 80 年代到 90 年代，APC 超导线得到了广泛的关注和研究，并且已经取得了很大进展。

2.4　NbTi 超导线的显微结构控制

α－Ti 沉淀相是 NbTi 超导体中主要的磁通钉扎中心，所以 NbTi 超导线制造过程中的每一步都要考虑到在最终的超导线中实现第二相的纳米结构化，而且要高密度弥散分布。颗粒状 α－Ti 沉淀相分布在 NbTi 合金的晶界交叉处是一种理想的分布，因为这种状态能使合金保持较恒定的硬度、加工性能以及超导性能。现在可以通扫描电镜（SEM）、电子背散射分析系统，快速观察与分析沉淀相的分布状态。主要是基于背散射电子数密度与原子序数成正比，不同成分的第二相呈现出不同于基体的像。高分辨率场发射 SEM 系统的发展，为 NbTi 超导线的显微结构控制提供了极大的便利。冷加工是超导体中形成及细化 α－Ti 沉淀相的主要途径。冷加工一方面可细化晶粒，产生更多的晶界及其交叉点，另一方面形成大量的位错及位错纠结即亚带，这些位置都促使了 α－Ti沉淀相形核及大量析出。

冷加工可分成三个阶段：热挤压与第一次热处理前的预应变 ε_p；热处理间的递增应变 $\Delta\varepsilon$；最后一次热处理到成品线的最终附加应变 ε_f。冷加工有以下作用（括号内表示不同阶段）：

1）促进晶界交充叉点的形成（ε_p）。

2）改善超导合金局部化学成分均匀性（ε_p）。

3）提高沉淀相形核位置的数目密度（ε_p，$\Delta\varepsilon$）。

4）提高晶粒边界密度及 Ti 的扩散速率（ε_p，$\Delta\varepsilon$）。



5）减少和降低到沉淀形核位置的平均扩散度（ϵ_p，$\Delta\epsilon$）。

6）增加析出相的体积数量（$\Delta\epsilon$）。

7）减小沉淀相尺寸，从 300～100 nm 减小到 4～1 nm 厚，10～4 nm 间距（ϵ_f）。

时效处理前材料中存在的冷应变称为预应变 ϵ_p。当 ϵ_p 小于5时，在时效过程中，Nb47Ti 合金的晶粒内部易出现 ω 相及魏氏体相粒子，这些不规则分布的沉淀相粒子，不能起到很强的磁通钉扎作用，而且会显著降低超导线的加工性能；当预应变 ϵ_p 大于5时，沉淀相仅仅析出在晶粒边界，呈粒状或膜状。超导线在预应变之后，在热处理过程中，沉淀相通过 Ti 元素界面扩散析出在 NbTi 合金晶粒边界，然后再聚积在晶界交叉处。短时间的热处理（如 300℃保温 3 h），只能使沉淀相在 NbTi 合金晶界形成一层膜，而不能形成分布在晶界交叉处的颗粒状的沉淀相。通过提高热处理温度，延长保温时间，可以使膜状沉淀变成晶界交叉分布粒状沉淀。随后的递增应变 $\Delta\epsilon$ 主要目的是使富 Ti 区域和贫 Ti 区域互换位置，即使富 Ti 区域更接近晶粒边界，因为 NbTi 合金中 Ti 元素在晶界的扩散速率比晶内要高得多。标准化的三次 420℃保温 80 h 的热处理，可以产生体积分数为 20% 的沉淀相。减小 $\Delta\epsilon$，增加时效次数和保温时间，有利于沉淀相大量析出。但增加时效次数和保温时间，提高热处理温度，要防止芯丝表面阻隔层破裂以及芯丝出现香肠状。也有很多工业企业采用较低温度（如 375℃）热处理 4 次甚至 6 次，也可获得很好的超导性能。在 80 年代初，西北有色金属研究院采用 6 次 375℃时效处理，使 Nb50Ti/Cu 多芯线的临界电流密度达到 3 470 A/cm^2（4.2 K，5 T）。

2.5 NbTi 超导体材料性能优化

常规 NbTi 超导线的制备工艺研究仅仅是优化磁通钉扎性能，而并没有太多地考虑超导线的临界温度及其上临界场的优化，但巧合的是在这种工艺条件下，超导线具有高的电流密度，同时也具有好的物理性能。对 APC 超导线，情况就很复杂。

1）临界场和临界温度　超导电性不会在超导与非超导金属界面出现突然消失的现象，而是在一个特征长度的范围内逐渐减小，在超导体中是相干长度 ξ，在非超导体中为邻近长度 ξ_n。当 NbTi 超导线中超导金属和非超导金属非常靠近，邻近效应将改变超导线的超导性能，尤其是临界温度。很早就已发现，由于邻近效应的作用，NbTi 芯丝间的耦合电流会明显增大，Cu 的邻近长度 ξ_n 约为 300 nm，而且当 NbTi 芯丝直径与间距小于 0.1 μm 时，超导线的临界温度下降。对 Nb48Ti 超导线的研究结果表明，随着线材直径不断减小，其超导性能也不断发生变化，最后一次热处理后，当磁通钉扎达到最佳状态时，超导线的临界转变温度很快从 9.5 K 下降到 9.0 K，而且 H_{c2} 和电阻率 ρ 也随着最终附加应变 ϵ_f 而发生变化，这不是与 Cu 的邻近效应的结果，因为超导线是单芯超导线，而是由于超导体的纳米结构得到了均一化的结果，即在钉扎中心与基体界面附近 5 nm 即相干长度的范围内，两种材料的超导性能得到混合。也就是说，最后一次热处理后，超导线的钉扎相晶粒等尺寸远大于超导体的相干长度等，这种混合效应不明显，随着最终附加应变的不断增大，钉扎相尺寸变小，钉扎中心与基体界面增大，这种混合效应越明显，直到最终成品线时，超导体的物理性能又变回到原始合金棒材的物理性能。因为最佳性能超导线中的沉淀相厚度和间距与超导体相干长度非常接近，虽然这种纳米结构得到了均一化的作用。由于很多 APC NbTi 超导线采用 Nb47Ti 合金与 15%～25% Nb 的钉扎中心材料，因此超导体的总平均成分在 Nb25Ti～Nb35Ti 之间，当钉扎相达到非常细小的时候，其上临界场会有较大幅度下降，在 4.2 K 时，下降到 2～3 T，这就是 APC 超导线不能得到大规模应用的非常重要的原因。对多层结构的超导体，当各层的厚度与超导体的相干长度 ξ 和钉扎相的邻近长度接近时，其超导性能发生了从三维到二维的变化，这种纯金属和超导合金的各层状结构超导体在平行场方向的性能得到了显著增大，而且上临界场的大小与磁场和各层超导体之间的夹角有密切关系，磁场平行于各层导体表面时，上临界场最大。此外，在具有纳米结构的高性能 NbTi 超导线内部不同部位其上临界也是不同的，因为不同位置的钉扎中心的位向和磁场的夹角不同。圆线中随机分布的纳米结构可以通过轧制成带材使其可以有效地定向排列，而且平行方向的上临界场比垂直方向高 1 T 左右。

2）临界电流密度和磁通钉扎　图 13.2-7 中画出了各种工艺 NbTi 超导线的临界电流密度与磁场的关系曲线。对于 NbTi 超导体，其理论极限临界电流密度约为 10^5 A/mm^2（5 T，4.2 K），因此实用超导线的数值仅达到其 4% 左右。NbTi 超导体和其他超导体相比，一个突出的优点就是它的钉扎相数目密度非常高。每个单个的钉扎中心都对总的钉扎力都有贡献，但实际超导体的钉扎力与理论计算值的差异主要是由于其中的纳米结构的分布特征，一方面超导体中沉淀相随机分布，大约有 1 m 的带状沉淀相与磁通线垂直，使磁通线的能量几乎没有什么变化，磁通线也就没有受到洛伦兹力。如果将圆线轧制成带，使沉淀相与带面夹角在 10°范围内，则临界电流提高 2 个数量级。实际超导体的钉扎力与理论计算值差异的另一个原因来自于沉淀相厚度的统计分布。由于单位钉扎力 f_p 与沉淀相的厚度呈比例，各个沉淀相厚度有差异，对于多层超导薄膜，其临界电流密度可以达到其理论值的 20%。

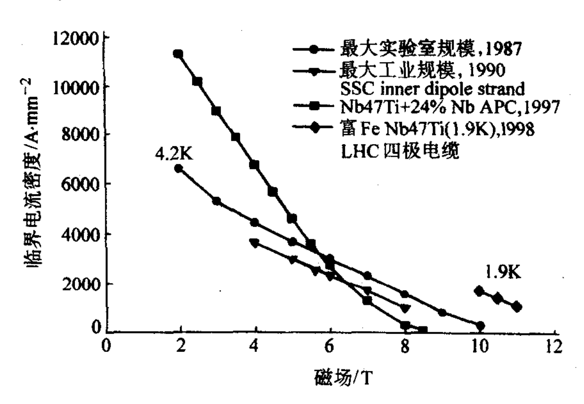


图 13.2-7　各种工艺 NbTi 超导线的临界电流密度与磁场的关系曲线

2.6 交流用超细多芯 NbTi 超导线

在 50～60 Hz 交流状态应用的 NbTi 超导线，一般要求其磁滞损耗很低。磁滞损耗与芯丝直径成比例，所以这种超导线通过多次组装包套和挤压加工，直到芯丝直径小于 100 nm。此时 NbTi 芯丝与稳定材料之间界面产生非常强的磁通钉扎作用，不需要任何热处理就可以获得很高的临界电流密度，其磁通钉扎机制就是表面效应。在 2 T、4.2 K 下，最高临界电流密度可以达到 10 000 A/mm^2（其芯丝直径：$d_f \approx 50$ nm），而且制成螺线管在 4.2 K、50 Hz 下，最高磁场可达到 4 T。复合线的交流损耗包括圆线的磁滞损耗、扭绞多芯复合导体中的涡流损耗和自场损耗。

1）圆线的磁滞损耗　利用麦克斯韦方程在圆柱坐标系中可以得到单位长度导体的磁滞损耗为



$$\frac{Q_h}{L}=\frac{4}{3}\mu_0 J_c\frac{\partial H}{\partial t}d^2 \qquad (13.2\text{-}1)$$

式中，Q_h 为磁滞损耗；d 为圆线的半径；L 为导线的长度；J_c 为临界电流密度。磁滞损耗同超导丝的直径二次方成正比，因此，通过减小超导丝直径的办法可以减小磁滞损耗。

2）扭绞多芯复合导体中的涡流损耗　在任何金属导体中，如果存在变化的磁场，将感应涡流。在多芯超导复合导体中，不存在电阻性电场的纵向分量，但快速变化的垂直磁场将引起足够的横向电压，同时屏蔽电流横穿基体材料从一根超导丝流到另一个丝，这就产生了涡流损耗。为了计算涡流损耗，假定磁场是均匀的，并且垂直于导体的轴。经计算单位体积的涡流功率损耗为

$$P_e=E_yJ_y=\frac{(\mathrm{d}B/\mathrm{d}t)^2}{\rho_i}\left(\frac{l_p}{2\pi}\right)^2 \qquad (13.2\text{-}2)$$

式中，l_p 为复合导体的扭矩；ρ_i 为有效横向电阻率。因此，复合导体基体中的涡流损耗与磁场变化率二次方和扭矩二次方成正比，而与横向有效电阻率成反比。为减小涡流损耗，应当减小扭矩和场变化率，增大横向电阻率。

3）复合导体的扭矩和临界长度　复合导体中涡流损耗随扭矩而增加，为了确定扭矩，应首先确定临界长度

$$l_c=4\left(\frac{a\rho J_c}{\mathrm{d}B/\mathrm{d}t}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (13.2\text{-}3)$$

可利用以下一些典型值：细丝的半宽度（半径）$a=50\ \mu m$；临界电流密度（NbTi 在 5 T 下）$J_c=2\times10^9\ A/m^2$；铜的电阻率 ρ 在 5 T 下为 $3.6\times10^{-10}\ \Omega\cdot m$；磁场的变化率 $\mathrm{d}B/\mathrm{d}t=0.5$ T/s。将这些数值代入式（11.5-3）中，求得临界长度为 34 mm。当导体的长度 L 大于 $2l_c$，全部电流将在导体两端横向穿过基体；当长度小于 $2l_c$ 时，只有一部分电流在每端横穿过基体。由于临界长度远小于导体的实际长度，涡流损耗会引起问题，解决的办法是将超导细丝扭绞起来。多股细丝复合导体的扭矩典型值约为 2 cm 或者更小。

4）自场损耗　多股细丝复合导体传输电流时，产生的磁场如图 13.2-8（a）中虚线所示，这叫自场。如果传输电流变化，自场也随着变化，变化的自场将会引起超导细丝之间的耦合，例如图 13.2-8（a）中画有斜线的两股就耦合起来，无论怎样扭绞，这两股线和自场的相对关系不变，耦合不能消除，当交变传输电流增加时，感应屏蔽电流方向如图 13.2-8（b）所示；除了在多芯复合导体外边层以减小的 λJ_c 流通以外，复合导体与实心线相同，如图 13.2-8（c）所示。通过对导体表面积分的坡印廷矢量 $\boldsymbol{S}=\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{H}$ 可以求出损耗的大小，将这种能量对整个循环积分，其不可逆部分将作为热释放出来。每周内的自场损耗为

$$Q_{sf}\cong\mu_0\frac{D^2\overline{J}_c^2V}{192}\left(\frac{\Delta I}{I_c}\right)^2 \qquad (13.2\text{-}4)$$

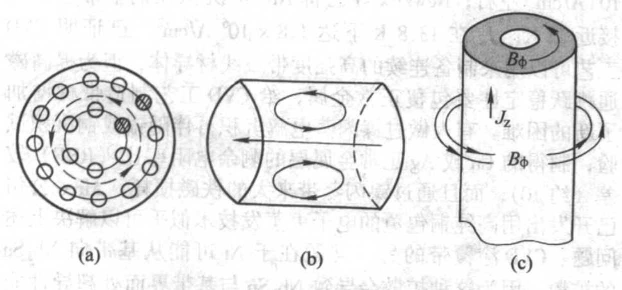


图 13.2-8　复合导体中的自场损耗

式中，D 为股线的直径，mm；V 为复合导体总的体积，m^3；$\overline{J}_c$ 为股线的全临界电流密度；ΔI 为在一个循环中传输电流的变化。自场损耗问题可以采用将超导丝换位的方法加以解决，这样每根丝占据不同的径向位置。制造股线内每根芯丝完全换位的电缆是不实际的，通常是将较小扭绞股线（直径约 1 mm）换位编织成多股编织带，这能消除大部分的自场损耗，但在每根股线内仍然存在自场损耗，这种损耗由式（13.2-4）给出。

3　实用 A15 材料

3.1　A15 材料

A15 材料的技术重要性在于高 T_c、高 H_{c2} 和高载流能力 J_c 的结合。用这些化合物产生磁场或作电力传输，有一系列具有挑战意义的问题，如 A15 本身的脆性，某些情况下化学剂量比成分的亚稳定，以及结构上要将脆性 A15 与稳定材料，增强材料和绝缘材料等组装在一起等。

1960 年 Bozorth 等的观察对 A15 导体的研究具有特殊重要性，他们发现 Nb_3Sn 在 4.2 K 下的临界磁场超过 7.0 T，第二年 Kunzler 等将 Nb 和 Sn 粉末装在 Nb 管中然后拉制成复合体线材，通过 930℃以上温度反应生成 Nb_3Sn 化合物，制出第一根 Nb_3Sn 线。这一工艺后被 Martin 等以及 Saur 和 Wurn 发展了，后者在 Nb 线上涂覆 Sn 也在相似的高温下热处理，制出 Nb_3Sn 线。对 Nb_3Sn，采用 930℃以上高温的必要，以及 A15 化合物的本征脆性，给这些导体的制备和应用带来严重的限制。但尽管如此，通过采用合适的骨架材料和绝缘材料，最终还是制出了实验室用的磁体，这种方法称之为“先绕后扩散”（W&R）法，即先将导体绕成螺管，再将整个线圈进行热处理，使其转变成 Nb_3Sn。虽然由此产生了 10 T 的磁场，但由于失超转变成正常态时，导体要遭受严重的磁通跳跃和损坏，这些早期的先绕后扩散 A15 线材导体不能被市场接受。

Hanak 等和 Stauffer 等首先研究了如何将脆性 A15 化合物制成实用导体的形状，他们采用化学气相沉积工艺，在条形基体上沉积薄的 Nb_3Sn 层，再通过沉积受压置于基体上，由于基体膨胀系数超过化合物，可使化合物对机械损坏的敏感性最小，从而制成了多少有点柔软的带状导体。Benz 及其合作者将液态 Sn 涂在 Nb 带上，在 930℃或更高的温度下进行反应，也开发了 Nb_3Sn 带。早期生产的带状线材总会提前失超并烧毁，失超是由于那时候对几何设计考虑上认识的不足，之后才知道为防止导体失超时烧毁需要有高导电 Cu 或 Al 作电流旁路。20 世纪 60 年代后半期，理论上和实验上都证明线径小于 0.05 mm 的超导体里是不存在磁通跳跃的，于是 Kauffman 和 Pickett 以及太刀川和田中分别发展出 Nb_3Sn 和 V_3Ga 的固态扩散技术，最终导致细芯 A15 导体的商品化生产，这种新工艺就是“青铜法”。青铜法利用的是，在 Nb（或 V）芯棒和 Cu－Sn（或 Ga）青铜间的界面上，可通过固态反应生成 Nb_3Sn 和 V_3Ga，在适当的青铜基体里，拉伸有 Nb（V）芯棒的延性复合体到线材直径，能制成有细的 A15 芯丝（1～10 μm）的导体。575～750℃下生成 A15 化合物的热处理，可以在磁体绕制之前或之后（先绕后扩散）进行。在青铜法制得的 Nb_3Sn 多芯导体中，A15 化合物会生成在青铜－Nb 界面上，现在的导体中往往加入纯 Cu 芯丝起保护磁体的稳定作用，在青铜法复合线中的高电导性 Cu 必须加以保护，以防在生成化合物热处理中被青铜溶质污染，为此往往在青铜法多芯 Nb_3Sn 线材中采用 Ta 管作阻隔材料，以防止热处理时 Sn 扩散去污染纯铜。用这种材料可获得高磁场，并在运行温度和材料 T_c 之间有较宽的温度裕度。导体超导性能的这些改进，再结合利用高运行温度带来制冷成本的降低，使 A15 多芯线极具吸引力，用于诸如受控热核反应堆的等离子约束磁体，高能粒子加速器和电力传输线等项目上，



实用 A15 导体的持续成功发展就为充分发挥超导电性的潜能打下了基础。

在许多已知超导 A15 化合物中，至今只有 Nb_3Sn 和 V_3Ga 已发展成商品化导体，另有三个二元化物：Nb_3Al、Nb_3Ga 和 Nb_3Ge 和一个三元化合物 Nb_3（Al，Ge），有比 Nb_3Sn 和 V_3Ga 高的 T_c 和 H_{c2}，但这些化合物尚无一个被成功地发展成商品化导体，因为不能直接通过固态 Nb 与一种液态反应，或通过在 Nb 和对应青铜之间的固态界面反应，来生成这些化合物。在 Nb-Sn 和 V-Ga 二元系统中，它们的 A15 化合物分别在 930℃和 1 300℃以上才是稳定的，这种高温热稳定性允许了可采用元素扩散热处理来直接生成化合物。总之，根据稳定性的大小，这六种 A15 化合物可列序如下：Nb_3Sn、V_3Ga、V_3Si、Nb_3Al、Nb_3Ga 和 Nb_3Ge。一般说，前三个化合物可在化学剂量比的成分下通过电弧熔炼和退火处理不难制得，这三种化合物就可通过青铜扩散法生成，生成 V_3Si 时还会有 V_5Si_3。这三个 A15 化合物稳定性的共同特点在于，冷却到室温以下时有特殊的马氏体相到四方结构的转变，已有证据表明，即使商品化的复合 A15 导体也会经受这种转变。Nb_3Al 化合物的不稳定性受平衡成分偏离 3:1 而影响，在低于 1 750℃的所有温度下趋于富 Nb。为了制备高 Tc 的化学剂量比 Nb_3Al，需要在高温下退火，并迅速淬火和进行后续热处理，采用固态反应技术不能生成 Nb_3Al，只有通过粉末、薄箔和物理气相沉积技术才能制出 Nb_3Al 导体，在热处理后还往往存在第二相材料，虽然能得到高 T_c 和高 J_c 的 Nb_3Al，但芯丝完整性不及 Nb_3Sn 和 V_3Ga。高 T_c 的 Nb_3Ga 只能通过物理气相沉积或熔体快淬再伴随后续退火生成。至今不能制得 Nb_3Ga 多芯导体，而且不能通过熔融淬火制得高 T_c（21 K）的 Nb_3Ge 块样。Nb_3Ge 在化学剂量比成分下是亚稳的，只有在严格实验条件下，通过化学或物理气相沉积，如超高的淬火速率再加上氧状态下的蒸着，才能制得 T_c 高于 21 K 的 Nb_3Ge。用化学气相沉积（CVD）和物理气相沉积（PVD）技术，可以制备几种 A15 带材，如交流超导电力传输线用的材料，虽然有人利用化学气相沉积技术，在 W1%（质量分数）ThO_2 单股线材上成功制成涂覆 Nb_3Ge 的材料，但要制备多芯 A15 化合物复合线材，尚需进一步的技术发展。表 13.2-9 列出了不同工艺的 Nb_3Sn 和 Nb_3Ge 的低场 J_c 值。

表 13.2-9　不同工艺 Nb_3Sn 和 Nb_3Ge 的低场 J_c

材料	制造方法	T/K	自场 J_c /10^6 A·cm^{-2}	1 T 下 J_c /10^6 A·cm^{-2}
Nb_3Sn	有 ZrO_2 沉淀的液相扩散	4.2	1.9	1.4
	液相扩散（商品化）	4.2	2~8	—
	固态扩散	4.2	—	1~9
	有 0.1（体积）% CO_2 气相沉积	4.2	—	1.1
	气相积沉（商品化）	4.2	2.6	—
	电子束蒸发，多层	4.2	8.5	—
	磁子溅射	10	5	—
		4.2	1.2~17	
Nb_3Ge	有 5%第二相 $Nb_{35}Ge$ 粒子的 CVD	7.7		1.2~2.7
		4.2	4.4	—
	有 $Nb_{35}Ge$ 的 CVD	4.2	1.5	1.5（5 kG）
	有 Nb N 沉淀	—	4.2	1.8（kG）
	溅射膜	4.2	1~2.8	—

3.2　A15 导体制造工艺

1）液态溶质扩散法　液溶扩散工艺是制造高场磁体用商品 Nb_3Sn 带采用的早期工艺之一。在这种工艺中，用薄的 Nb 带（约 25 μm 度）放入熔融 Sn 槽中，然后将表面涂有 Sn 的带置于真空或惰性氧气中，加热到 930~1 100℃，使在带子的两边生成 Nb_3Sn 层。有几个冶金参数可控制这种 Nb_3Sn 层的形貌，其中最重要的一个与交流损耗有关，是通过 Sn 槽后留在 Nb 带上 Sn 的量。如果带面的 Sn 量能限制到刚好完全生成 Nb_3Sn 薄层，那么得到的 Nb_3Sn 层就会是致密和光滑的；如果带面上有过量的 Sn 能得到厚的 Nb_3Sn 层，但这种 Nb_3Sn 层表面是多孔和粗糙的，这是因为过量的液态锡会穿入 Nb_3Sn 晶界。采用过量 Sn 制出的带子，其带面需要作进一步处理，以减小交流损耗。Kawecki Berylco Industries 公司一直采用有限锡工艺生产 Nb_3Sn，而 Intermagnetics General Company（IGC）公司已经开发了过量锡工艺追加表面处理，并用这种带材制造了磁体和交流输电线。为了提高液锡扩散 Nb_3Sn 的 J_c，一般先在 Nb 带上形成 ZrO_2，ZrO_2 沉淀的作用是细化 Nb_3Sn 晶粒，并在锡槽中加入 Cu 或 Pb，Cu 或 Pb 的添加可提高 Nb_3Sn 层的生长速率。液溶工艺的优点在于容易制备商品化长带，绕制磁体。对低场交流应用的带子尚需进行防表面腐蚀之类的某些处理，但难度并不算大，Cu 也可直接焊到反应的带子上以提供稳定性，整个带子还能装入不锈钢中提供机械保护。液溶工艺制得的 Nb_3Sn 带是柔软的，得到的化合物层可以相当薄（<2 μm），并接近带子中心轴，典型商品带子即使在 1 cm 左右半径轴上弯曲，其超导性能也不明显退降。最早的 V_3Ga 带是日本太刀川及其同事制造的，用的是 V 带涂 Ga，在带上再包覆 Cu 层，以形成 Cu-Ga 青铜，以抑制 VGa_2 和 VGa 的生成，反应温度也较低（600℃、750℃）。依靠溶质元素直接扩散到 Nb 层上生成 A15 导体，其限制在于 A15 化合物相对差的稳定性，在有 Ga、Ge 或 Al 的 Nb 带情况下，会优先生成其他非超导化合物，只有 Nb_3Al 能通过液溶工艺生成，反应温度要高达 1 400℃，要控制它的微结构是极其困难的。

2）化学气相沉积（CVD）　CVD 是通过组分元素氯化物的混合物的氢还原完成的。Hanak 及其同事第一个成功研制成 CVD Nb3Sn 沉积物，其工艺是让氯气在 800~900℃下通过金属元素使其产生气相氯化物，在存在 HCl 情况下（为抑制生成固态 $NaCl_3$），氯化物就被氢还原沉积在加热的基体上。基体一般为 Nb，不锈钢或 Hastelloy，A15 层的厚度受基带通过反应室速度所控制。有人研究了用 CVD 工艺制备 Nb_3Ga 和 Nb_3Ge。这些化合物的超导性能对沉积温度和流动速度之类的因素十分敏感，事实上，比 CVD Nb_3Sn 更为敏感。所有情况下都可以通过加入不同的杂质气体，像 O_2、CO 和 CH_4，来改进 J_c。Braginski 等研制的粗大晶粒 CVD Nb_3Ge，有弥散分布的第二相粒子，其 4.2 K 下的自场 J_c 达 10^7 A/cm^2 左右；Newkirk 等已将 Nb_3Ge 沉积在铜基带上，T_c 接近 22 K，J_c 在 13.8 K 下达 1.8×10^6 A/cm^2。已证明 CVD 工艺可以用来制备连续的高强度带或线材导体，但为提高磁通跳跃稳定性要包覆正常金属，给 CVD 工艺制造带材增加了新的困难。有人做过镍闪蒸电解沉积再伴随银或铜沉积试验，制得的 Cu 或 Ag 正常金属层的剩余电阻率比（RRR）较差（约 10），而且通过镍闪蒸带来大的铁磁损耗，Airco 公司已开发出用高纯铜包覆的电子束蒸发技术似乎可以解决上述问题。CVD 涂覆带的另一问题在于 Ni 可能从基带向 Nb_3Sn 的扩散，因为这种扩散会导致 Nb_3Sn 与基带界面处超导性能的退降，有限的测量结果表明有高的损耗，当然如果 CVD 工艺也像其他工艺一样化大力气加以研究的话，这种损耗是会降低的。一旦 CVD Nb_3Ge 得到很好的研究开发，Nb_3Ge 可作为主要的商品化超导材料发挥其应有的潜能。



3）物理气相沉积（PVD）；电子束和溅射沉积 相比CVD，电子束气相沉积（EBD）和溅射沉积（SD）是商品化规模生产A15导体可以接受的方法，它们的优点包括，能独立控制成分，能将个别原子置于基带上，容易控制基带温度来控制晶粒尺寸，并在低温下合成稳定化合物，可控制化合物厚度，能制得三元化合物等。电子束技术已开发推广到超导电力传输电缆的制造。通过电子束（EB）源分别将组元Nb和Sn共同蒸着在基带上，可成功制备低损耗Nb_3Sn，当然这种技术是极其敏感的。例如，为制备所需的Nb_3Sn长导体，需通过反馈回路来控制电子束电流，这就需要多达4台灵敏的气相监测器，这种系统的长期可靠性就会成为一个问题。当然，相比常规技术，这种方法也有些优点，它可以改变沉积材料的成分，并可自由选择基体材料。虽有非超导材料但致密的层状Nb_3Sn中Nb_3Sn已达到很高的电流密度；利用电子束技术的共蒸发也可在控制的气氛下进行沉积。例如，$5\times133.3\times10^{-7}$ Pa左右的氧压下，可在很大的Nb/Ge流量比范围内，稳定高T_c（$T_c>21$ K）的Nb_3Ge，对商品化应用一个重要的要求是长期可靠性。Airco公司采用基于电子束蒸发的改进技术，将Cu-Sn合金沉积在Nb基带上再热处理生成Nb_3Sn，在这种特殊情况下蒸发速率的监视并不像共蒸发方法那样苛刻，因为Cu-Sn合金的成分并不苛刻，Cu-Sn能从铸态蒸发。典型的电子束沉积速率为0.1 μm/min左右，Dahlgren已成功地采用高速率（>1 μm/min）的溅射技术，获得高J_c Nb_3Al和Nb_3（Al，Ge）沉积物，其厚的$Nb_3(Al_{0.75}Ge_{0.25})$沉积层在高于10 T的磁场下，J_c还高于Nb_3Sn。低温下（10～400℃）沉积的bcc相，进行热处理能获得A15相。利用高速率溅射沉积技术产生的T_c值会比其他技术产生的同样化合物报导的最佳T_c值稍低一些。Gavaler采用特殊的溅射沉积条件，低沉积速率（<0.1 μm/min））和高沉积温度（>650℃），产生的Nb_3Ge达至今最高的T_c（22.3 K）。由此可见，溅射沉积是非常重要的技术，有可能用来制造商品化导体。

4）固态扩散法（青铜法） 青铜法工艺在最近几年已被广泛地用于制造Nb_3Sn和V_3Ga多芯导体。制造多芯Nb_3Sn和V_3Ga线材的固态（青铜）法流程如下：在原始Sn或Ga青铜锭的一端钻孔将Nb或V棒材插入构成初始复合体，通过拉拔或挤压将复合体制成棒状，然后既可以直接将复合棒拉成线材尺寸，也可以用几根复合棒捆在一起插入青铜管中再拉伸。一般单根复合棒是用六方模子拉拔以便容易装入青铜管中。根据使用要求，往往会对复合线材进行最终的扭转，使芯丝走螺旋的行进方式，以便在变化磁场中具有电稳定性，然后将复合体进行几个小时的热处理，以便生成A15化合物，处理温度对Nb_3Sn一般是700℃左右，而V_3Ga是600℃左右。在这些固态条件下，先是青铜溶质有选择性的扩散到芯丝－青铜界面，然后与芯丝反应，生成A15化合物，热处理可以在导体绕成螺线管形状之前或之后进行。现在芯径小于1 μm的12 mil（0.001 in）的1万芯线材市场有售。这些复合线的Sn或Ga来源，可以是外部的（涂在Cu基体上的），也可以是内部的（Cu－基青铜基体）。先期采用纯铜的优点是可得到具有延性的复合体，便于拉拔成线材尺寸，而无需中间消除应力的退火；这种方法的主要缺点是涂层厚度沿导体长度的不均匀性。在铜基基体里，Sn（Ga）含量的变化影响A－15化合物的局部生长和超导性能。由于溶质的不足会导致最中间芯丝贫Sn（Ga），一旦合金含量超过Cu中固溶度极限，就在合金基体里生成Cu基化合物，并由此引发基体的脆性，会限制线材的机械可操作性；而青铜合金含量超过固溶度极限，就会在Cu基体化合物与芯丝表面接触的地方阻止A15化合物的生成。对Sn（Ga）青铜来说，Sn和Ga的最大含量分别为9.1%和19.9%（质量分数），高的Sn（Ga）含量会确保化合物生长的高速率，有助于产生高的超导临界电流密度。在采用青铜工艺制造A15多芯导体时，有两点不足：其一是所用青铜基体易加工硬化；其二是为保证可加工性青铜基体的锡含量不能超过14%，限制了锡源的供给。在此基础上出现了改进的青铜法，如外扩散法、拉网包卷法、内锡法、铌管法、原位法、粉末冶金法等。

在采用青铜工艺制造A15多芯导体时，一个重要考虑是线材的全临界电流密度，由于其他组分的存在，如青铜基体，非超导金属增强材料，以及为电稳定性而加人的纯铜，A15化合物的本征超导临界电流密度被削弱了。但在复合体中加入纯铜是必要的，另外要加入阻隔材料，阻止加工和热处理过程中稳定化纯铜被污染和合金化。实际A-15多芯导体中能达到的A15/正常金属的比的最大值为1:3左右，在磁体绕组中添加Cu的量随系统储能的增加而增加，为此在大型磁体系统中超导/正常金属的比小于1:3。青铜法的优点是只需一般的加工制造设备，而且热处理的温度低于液态法。在青铜法热处理温度条件下，铌芯与青铜反应只生成Nb_3Sn，而不会出现Nb_6Sn_5和$NbSn_2$等之类非超导中间相，又由于在固态下和低温下进行Nb_3Sn的生成反应，所以Nb_3Sn表面是非常光滑的，而且可以得到小晶粒，这些材料特征被认为是用青铜工艺生产A15带材交流损耗低的主要原因。对不同的应用，这些工艺各有利弊。由于Nb_3Sn的T_c为18.2 K，V_3Ga的T_c为15.0 K，而且Sn的成本低于Ga，所以Nb_3Sn得到人们更多的兴趣。

4 实用Nb_3Sn材料

Nb_3Sn是一种具有A15晶体结构的铌锡金属间化合物，其立方晶体结构中，锡原子位于立方体的8个顶角和体心，而在立方体的每个面上有2个铌原子，分别沿3个相互正交的方向，形成3个铌原子链。Nb_3Sn的晶格常数为0.529 0 nm，密度为8.92 g/cm^3，熔点为（1 980±10）℃，4.2 K热导率为0.4 mW/（cm·K），4.2 K的正常电阻率为26 μΩ·cm。Nb_3Sn具有较高的超导转变温度T_c（18.3 K）和上临界磁场H_{c2}（22.5 T/4.2 K），4.2 K/10 T磁场下能承载的临界电流密度J_c约为5×10^5 A/cm^2，因此Nb_3Sn是用于制作10 T以上超导磁体的主要材料，但因为其脆性，且硬度高，因而多年后才发展成实用超导材料。Nb_3Sn导体因其脆性不能按NbTi导体同样的方式制造，历史上先后研究发展过多种制造Nb_3Sn导体的方法，表13.2-10列出了实用Nb_3Sn材料的发展历程。从原理上讲，不外乎液－固扩散和固－固扩散两类；从工艺上讲，可分气相沉积法、扩散法和青铜法三大类。具体先后尝试过的成材工艺有：气相沉积法、青铜法、扩散法、外锡法、内锡法（青铜法的发展）、铌管法（实质也是内锡法工艺）、原位法、粉末冶金法和拉网包卷法等，但从20世纪70年代美国A.R.Kauffman等发明青铜法制造多芯线材技术以来，青铜法一直是各种商品化Nb_3Sn实用材料的主要制造工艺。

“外锡法”是将Nb芯丝装入铜基体内，按NbTi复合体相同的方式加工Nb/Cu复合体，在最终直径的线材上涂敷Sn，随温度增加逐次进行热处理，使Sn和Cu反应生成CuSn合金，并让Sn扩散到Nb芯中生成Nb_3Sn，遗憾的是因为需有稳定的层厚限制，并需提供足够的Sn，使这种工艺线材的线径相对较小，直径只能小于0.2 mm。

表 13.2-10 实用 Nb_3Sn 材料的发展历程

年份	贡献者	进展	$J_c/10^5$ A·cm^{-2} (4.2 K/10 T)	B/T (4.2 K)
1960	Bozorth	发现 $H_{c2}>7.0$ T		
1961	美贝尔实验室 J.E.Kunzler	制出第一根线和磁体		8.8
1963	美通用（GE）	外锡法，绕得磁体		10.1
1964	美无线电（RCA）Hanak 等	CVD 法	2~2.5	
20世纪60年代	中国长沙矿冶院	CVD 双向沉积带，V：60~100 m/h	3~4.5	
1966	美通用（GE）M.G.Benz	扩散法	2.5~3.5	
20世纪70年代	中国北大和905	成卷扩散		
1970	美 A.R.Kauffman	青铜法多芯线	0.9~1.0	
1984	中国西北有色院	先绕后扩散小磁体	0.35（15 T）	15.2

“内锡法”的 Sn 源由复合体内部提供，以纯 Sn 或含少量 Cu 或 Mg 的 Sn 合金形式（为硬化锡并获得最佳的热处理特性），在局部提供 Sn 源，在最终线径下通过逐次热处理步骤生成 Nb_3Sn 相。如果复合体中能保持高的 Sn 含量，该工艺原理上可获得高的临界电流密度，该工艺的缺点是材料太软和 Sn（合金）的熔点太低，由于 Sn 的熔化就不可能对含 Sn 复合体进行热挤压，因此，复合体元素的冶金结合不是最佳，至今仍在研究解决的问题，除了提高 Sn 或其合金的柔软性（与复合体里其他元素相比），还包括要改善线材拉伸时的机械不稳定性和随后的线材断线问题。

“铌管法”是将 Nb 管埋在充满 Sn 源的 Cu 基体中（以 Sn 或其合金形式，或者 $NbSn_2$ 之类化合物粉末形式），在热处理期间，Nb_3Sn 层是从 Nb 管内生成，而管子的外部可作阻隔层，这种工艺不需额外阻隔材料，线材还有高的 J_c。但缺点是芯径大，成本高，并难以扩大规模大批量工业生产。

“青铜法”可解决内锡法存在的问题。在“青铜”工艺中，让 Nb 芯丝置于 CuSn 固溶基体中，CuSn 合金中 Sn 的含量一般为 13%~15 %（受 Sn 在 Cu 中溶解度限制），为了提供足够的 Sn，采用相对高的 CuSn 基体对 Nb 芯面积比，一般要求为 3 左右，为此相对内锡法导体，青铜法导体的全临界电流密度就会低些，可另一方面，CuSn 合金的硬度可确保有高 n 值优良芯丝的质量，这是持久模式磁体所要求的，而且青铜法中可通过 CuSn 的再分布使芯丝足以分开，避免反应阶段的芯丝搭桥，降低磁滞损耗而不牺牲临界电流密度和复合体的可加工性。美国布鲁克海文国立实验室（BNL）致力于开发电力传输用的青铜法带状导体，他们早期用青铜法制得的 Nb_3Sn 圆柱样品有极低的交流损耗。在这种工艺中，先用 Nb 板置于 Cu-Sn 合金基体的中心面里，构成矩形的复合体坯料，经过合金铸造、电子束焊接、挤压或爆炸焊接等一系列工艺，将基体封装，然后将坯料轧制到所要求的最终厚度，并切割到所需宽度，再将得到的带材在一定温度下（700~750℃）生成 Nb_3Sn，Nb_3Sn 层的厚度主要由热处理条件决定。中国西北有色金属研究院用青铜法制得的 Nb_3Sn 导体，线径 ϕ0.5~0.6 mm，2 000~3 000 芯，4.2 K 和 0.1 μV/cm 判据下 J_c 分别达 9×10^4 A/cm^2（10 T），5.8×10^4 A/cm^2（12 T）和 1.7×10^4 A/cm^2（16 T），矩形截面的多芯带（截面积 1.3~1.9 mm^2，宽厚比 2:1，17 000 芯），J_c 达 2.4×10^4 A/cm^2（4.2 K，13 T 和 0.1 μV/cm），并通过“先绕后扩散”工艺，用青铜法 Nb_3Sn 多芯复合线材，绕制了内插线圈，在法国国家高场实验室测试，在 12.8 T 背景场下获得 15.2 T 高磁场。

青铜法和内锡法多芯复合体线材一般采用棒材/芯丝设计，另外也可采用“卷轧”工艺设计，即将交替的 Nb 片和 Cu 片形成卷筒作为芯丝进行轧制。在“改进的卷轧法”中，是用加长的 Nb 网代替 Nb 片，青铜法和内锡法都可采用卷轧途径，遗憾的是这种工艺难以扩大规模去大量制造大线截面的材料。总之，至今的 Nb_3Sn 线材都基于同样的基本原理，中间通过生成 CuSn 青铜，最终在 650~700℃下反应 50~200 h，生成 Nb_3Sn，在最终的复合体中还含有起稳定化作用的铜，以及起防止被 Sn 污染作用的扩散阻隔层，合适的阻隔材料是 Nb、Ta 和 V，V 最便宜，但不具有最佳的阻隔性能（至少在 650℃以上），它降低 Cu 的 RRR 值。此外，会生成非超导的 Sn 金属间化合物相，使 Sn 耗尽降低 J_c。也有用 Nb 做阻隔材料，尤其是内锡型导体，因为 Nb 相对 Sn 和 Cu 硬度的失配要小于 T_a。考虑到 Nb_3Sn 层是生成于芯径面积的界面，用 Nb 作阻隔材料虽提高了 J_c，但也增加磁化强度和磁滞损耗，以及对磁通跳跃的磁化率，用 T_a 作阻隔材料可避免这些复杂性，因此被优先选择，尤其是青铜法导体，因为 T_a 与青铜基体的硬度有相容性。在青铜法导体中，一般用作稳定材料的 Cu 置于线材外圈，Cu 与非 Cu 的比达 0.3~1.5 左右，比值的下限受几何形状限制，而上限受热冷加工限制，采用内稳定化设计，即让 Cu 置于线材中央，可使 Cu 与非 Cu 比降到 0.3 以下，若同时采用外稳定和内稳定可使比率高于 1.5。此外，在 Nb_3Sn 中添加合金元素对改善 Nb_3Sn 超导材料的制备工艺与超导性能有重要作用。在 Nb_3Sn 中添加过渡金属元素都进入 Nb_3Sn 层，占据其中 Nb 位，铌芯中加可使 Nb_3Sn 层的生长速率提高 2~3 倍，并借钉扎晶界作用而降低晶粒生长速率，细化晶粒，Nb_3Sn 层 J_c 可提高到 1.3×10^5 A/cm^2（4.2 K，18 T），H_{c2} 可提高到 25 T（4.2 K），允许应变 ε_{irr} 可由 0.6%提高到 1.0%。在铌中加钛和钽都可改善材料的加工性能，而更主要的是能提高 Nb_3Sn 的 H_{c2}，从而使 Nb_3Sn 在高场中的 J_c 显著提高，如在青铜基体中添加 Ti，或在 Nb 芯中添加 Ti，Ta，以及在青铜基体中添加 Ga，同时在 Nb 芯中添加 H_f，均可提高材料的高场 J_c，其中用掺 Ti 制得的 $(NbTi)_3Sn$ 线材已实用化，其非铜区 J_c 达 3.5×10^4 A/cm^2（4.2 K，15 T）和 1.2×10^4 A/cm^2（4.2 K，20 T），比未掺杂的提高近 1 倍。

5 MgB_2 超导体

MgB_2 是一种新的简单二元金属间化合物超导体（每个晶胞只有三个原子），2001 年 1 月由日本的 Jun Akimitsu 教授首次发现宣布，结果发表在 3 月 1 日出版的《自然》杂志上，引起世界极大的震动。MgB_2 的超导转变温度 T_c 高达



39 K，几乎是 Nb_3Ge（A15 型金属间化合物超导体中 T_c 最高，23.2 K）和 YPd_2B_2C（金属间硼碳化合物）的两倍。具有 AlB_2 型（C32）结构，简单六方晶系二硼化物，六方空间属 P6/mmm No.191，Mg 在（0，0，0）位，B 在（1/3，2/3，1/2）位。MgB_2 是各向同性的第二类超导体，其京茨堡-朗道参数 $\kappa=26\sim38$，相干长度 $\xi=4.9\sim5.2$ nm，穿透深度 $\lambda=140\sim185$ nm，上临界场 H_{c2}（0）= 14～17 T，高于 NbTi 超导体。MgB_2 创造了金属间化合物超导材料临界温度的新记录，由于其结合了高临界温度和化合物的简单性，使其成为当前超导研究的主要焦点之一。被称为“超导电性的又一重大突破”，开始了金属间化合物超导体的复兴，表明金属间化合物超导体是有生命力的。金属间化合物超导体的研究可追溯到 20 世纪的 50 年代，60 年代，70 年代，是当时超导体研究的主流，曾研究过数千种的金属间化合物，包括一系列硼化物，可就阴差阳错偏偏遗漏了 MgB_2。

5.1　MgB_2 的超导机理和性能

至今所有研究表明：MgB_2 是“传统”的超导体，其超导机制与一般低温超导体的机理相同，虽然还不能排斥其他机理，但基本满足 BCS 理论。硼原子强的同位素效应表明电子-声子相互作用，当硼的原子质量为 10 时 T_c 为40.2 K；而当硼的原子质量为 11 时 T_c 为 39.2 K。BCS 理论关于金属间化合物超导体的 T_c 理论极限（McMillan 极限）为40 K左右，MgB_2 的 T_c 已接近了这一极限。按照 BCS 理论，电子对通过声子耦合变成单一量子态，电子-声子相互作用导致形成库帕对，这种运动的电子对不感受电阻。MgB_2 的同位素效应，声子态密度，带结构分析，都与 MgB_2 是具有 BCS 理论的金属间化合物的假定一致。通过计算不同声子模型对电子结构的影响，发现 MgB_2 超导电性仅仅来自于硼的 σ 能带，因为这种化合物的二维特性使它对费米面态密度有很大的贡献，而上硼声子 E_{2g}（能量为 58 meV）是与该能带强耦合的。在这种结构类型中要得到超导电性，需要一定的结构（它会在硼的 σ 能带引起使产生足够态密度的二维特性）和准确的电子数（可将该能带靠近费米面）。化合物 MgB_2 接近一种结构不稳定性，有稍微高的能破坏超导电性的电子浓度，很清楚，这种伴随 c－轴长度减小、而晶胞对称性无变化，仅仅形式上的电子有小的变化，表明存在某些特殊的结构上的参数，导致这种化合物的超导电性。MgB_2 超导体在 5 K$\leqslant T\leqslant$33 K 和 －5 T$\leqslant H\leqslant$5 T 范围内的磁化曲线行为，能很好地用指数临界态模型描述，说明 MgB_2 的钉扎行为属体钉扎。目前世界上有上千家实验室在按周期表进行元素替代，企图提高 MgB_2 的 T_c，或寻找更高 T_c 的 MgB_2 基化合物，但至今尚无好的结果。

二硼化镁在以下两方面令人失望：①低温下低的上临界磁场 H_{c2}，至今报道在 4.2 K 下 H_{c2}最高为 15 T左右，介于 Nb_3Sn 和 NbTi 之间；②低的不可逆性磁场，液氦下仅有 7 T，明显低于 NbTi 的 10 T 和 Nb_3Sn 的 20 T。二硼化镁值得研究的问题包括：①各向异性问题，这不仅可对超导电性本身，而且可对三维电子能带的作用提供信息，如果该超导电性只严格限制在通过声子强耦合的两维能带，那么各向异性就会是严重的，如果有三维电子积极参与，各向异性就会十分小；②单晶的制备，单晶不仅可说明各向异性情况，而且可研究晶界，细微第二相和无序表面的作用，但看来通过直接的方法难以制得单晶；③在镁位和硼位的合金化对超导电性的控制问题，至今研究表明掺杂是困难的，而几种替代表明降低了转变温度；④也许是最重要的一点，至今尚不知道有否其他化合物有 MgB_2 那种超导电性。如果导致其高转变温度的特点，像两维能带，与声子的强耦合和层状晶体结构，结合在一起，对一种化合物来说就会是极其独特的。MgB 里惊奇的超导电性所引出的问题，为材料发展和超导电性声子机理的更深入探讨，提供了令人感兴趣的方向。表 13.2-11 给出了 MgB_2 的特性参数及与 Nb_3Sn 和 $YBa_2Cu_3O_7$ 的比较。

表 13.2-11　MgB_2 的特性参数及与 Nb_3Sn 和 $YBa_2Cu_3O_7$ 的比较

正常和超导态特性参数	MgB_2	Nb_3Sn	$YBa_2Cu_3O_7$
1 克原子质量 M_{gat}/g	15.31	99.4	51.5
1 克原子体积 V_{gat}/cm^3	5.83	11.1	8.0
平均临界温度 T_c/K	36.7～39	18	90
声子能量平均值 ω_{in}/K	480	125	
$\overline{\omega_2}$/K	633	174	
$<\omega^2>^{1/2}$/K	808	226	
Sommerfeld 常数 $\gamma/mJ\cdot K^{-2}$	0.89	13	约 1.5
费米能级裸带结构 EDOS N（0）$/eV^{-1}$	0.12	0.99	约 0.13
电子－声子耦合常数 λ_{ep}（从 $Tc\omega_{in}^{-1}$）	(1.07)	1.8	
电子－声子耦合常数 λ_{ep}（从 γ/N（0））	0.58	1.8	约 1.5
平均点阵力常数 $M\overline{\omega^{-2}}_2/eV\cdot A^{-2}$	10.9	5.3	
电子 Hopfield 参数 N（0）$<I^2>/eV\cdot A^{-2}$	6.3	9.5	
T_c 处归一化比热跳跃 $\Delta C/\gamma T_c$	0.82	2.5	2
$\Delta C/k_B/4.18\ J\cdot cm^{-3}$	3.3×10^{20}	3.8×10^{21}	2.5×10^{21}
$T=0$ 处热力学临界场 μ_0H_c（0）/T	0.26	0.52	1.0
凝聚能测量值 $E_c/mJ\cdot cm^{-3}$	27	108	约 400
BCS 凝聚能 $0.236\gamma T_c^2/mJ\cdot cm^{-3}$	49	90	约 360
超导能隙 2Δ（0）$/k_B T_c$	1.2～4.2	4.8	5
T_c 处上临界场斜率 $-\mu_0(dH_{c2}/dT)_{Tc}/T\cdot K^{-1}$	0.56	1.6	2.3
$T=0$ 处上临界场 μ_0H_{c2}（0）/T	14～17	25	150
$T=0$ 处相干长度 ξ（0）/nm	4.9～5.2	11.5	1.5
$\kappa=\lambda/\xi$	26～38	3.4	约 100
$T=0$ 处伦敦穿透深度 λ（0）/nm	140～185	39	约 150
$T=0$ 处下临界场 μ_0H_{c1}（0）/T	0.018	0.13	约 0.03

5.2　MgB_2 的制备和成材

从 Mg-B 二元相图上看，制备 MgB_2 单晶是十分困难的，但多晶 MgB_2 非常容易获得，一般是采用固态反应合成方法，即将 Mg 粉和 B 粉按比例充分混合均匀后，再封闭在钽管中，950℃下烧结 2 h 即可。Takano 等通过高压烧结制备的 MgB_2 粉末，在 20 K/1 T 下的临界电流密度 J_c 为 $5\times10^5\ A/cm^2$，表明 MgB_2 晶粒具有很强的磁通钉扎；Laborlestier 等将 MgB_2 块材放在 10×10^{-2} MPa 高压下，于 Ar 气中 650～800℃之间处理 1～5.5 h，其 J_c 为 $10^4\ A/cm^2$（20 K/1 T）和 $4\times10^4\ A/cm^2$（4.2 K/1 T），同时得到一个非常重要的结论：尽管样品包括非织构的 MgB_2、MgO、空洞以及一些可能富 B 的非晶相，但这些区域仍具有 $10^5\ A/cm^2$ 的高电流密度，说明这类超导体的 J_c 与高温超导体不同，其晶界是强耦合的，没有晶界弱连接的严重限制。最近的实验结果显示：MgB_2



超导体与 Nb_3Sn 很相似，十分容易加工。Sumpton 等将 MgB_2 粉装入蒙乃尔金属管中，通过机械加工的方法，获得了截面积为 2.56 mm × 0.32 mm 的带材，在氩气中 900℃处理1～3 h，用四引线法测得带材的 J_c 在 4.2 K 和自场下为7.5×10^4 A/cm^2。另一个研究小组把 B 纤维和 Mg 封闭在钽管中，在 950℃处理 1 h，得到直径为 160 μm 的线材，密度为理论密度的 80%以上，T_c 为 39.4 K，通过 Bean 模型计算出 5 K，自场下 J_c 为 4×10^5 A/cm^2。MgB_2 超导体的 J_c 与一般高温超导体不同，晶粒的连接处能够承受很高的电流，晶间电流随磁场的变化与晶内相同（J_{ct}～J_{cm}），说明其晶界是强耦合的，可获得高的电流密度。最近已可制得长度为 5 cm 的线材，长度是受实验室里必须盛有高温镁蒸气的钽反应容器所限制，利用长芯丝的连续工艺可能制造长线。美国 Winsconsin 大学已尝试采用粉末套管法（PIT）制备 MgB_2 超导线材。尚未证明用 PIT 法制备的材料具有好的电流传输能力，但一旦工艺能最佳化，它能制出有良好操作性能的线材。意大利 Genoa 大学采用粉末套管工艺制备了有坚固金属外套的 MgB_2 带状导体：通过密装在纯的 Ag、Cu 或 Ni 管中的粉末反应，再通过拉伸和轧制等冷加工制得的长超导带，具有在高温高压下烧结的 MgB_2 块样同样的载流能力，包镍单芯导体 4.2 K 下的临界电流密度已达到了 10^5 A/cm^2。

5.3 MgB_2 薄膜制备

至今多数 MgB_2 薄膜 T_c 较块材低，只是韩国报道了 T_c 为 39 K 的薄膜，工艺为：先用 PLD 法制备了先驱硼粉，然后与高纯金属镁一起，放在有氩气封闭的钽管里烧结，5 min快速加热到 900℃保温 10～30 min。制得的薄膜厚度为 0.4 μm，未报道其薄膜的表面质量。但用相似工艺的其他小组报道，在薄膜表面有相当多的氧化镁和过量的镁，上临界磁场稍有改进但临界温度下降。除了标准的涂覆法，美国 Ames 实验室还用类似于线材制备的工艺，将硼片暴露在镁蒸气里制备薄膜，得到了较高的临界温度，但表面质量不及用同样工艺的线材，残留未合金化的镁滴，而且在硼与镁反应时薄膜膨胀会导致材料破裂。用于电子应用的好薄膜要靠原位（in-situ）生长。好的薄膜生长取决于低于 900℃的制备温度，所用的热能要克服外延（如表面扩散、生核、原子进入点阵）所包含的动力学台阶。一般所用的最佳基片温度高于熔点的 1/2～2/3。原位生长好的薄膜，对先进电子应用所需的多层加工技术将是必需的。美国橡树岭国立实验室（ORNL）报道，用脉冲激光沉积（PLD），追加 600°C 原位退火，在不同氧化物基片上制得有约 25 K T_c 的 MgB_2，与先前的外位（ex-situ）工艺不同，硼膜与镁蒸气反应在 900℃，低于 MgB_2 的分解温度。对制造电子应用的多层膜来说，低温处理超导体的能力是必要的。对该膜进行测定，发现在膜表面是通过 MgB_2 独立晶粒生核而生成膜的，这对获得光滑的外延膜是不合适的。在沉积工艺中基片必须加热到一定的温度以便 MgB_2 生成，另一方面，如果在基片上加热化合物，总会存在使之游离尤其是镁将蒸发的某一温度，对用标准沉积工艺成功制得的原位膜，在两个温度之间必须有一个最佳温度，既可以使硼和镁维持在基片上反应生成化合物，镁又不蒸发，至今这一最佳温度和范围尚未建立。有人用 PLD 技术在硅基片上用富镁的 MgB_2 靶制成了膜，膜是在室温下沉积的，然后在 600℃下氩气氛中作迅速后退火处理，以免镁的蒸发，但发现即使在 600℃下仍有镁从 MgB_2 蒸发。

5.4 MgB_2 应用前景

由于新发现的 MgB_2 超导体，具有远高于低温超导体的 T_c，不存在高温超导体中难于克服的弱连接问题，又不需要高度织构，MgB_2 材料容易加工和成材。因此，MgB_2 超导体无论对基础研究还是应用研究都具有十分重要的意义，受到了国际学术界的广泛重视，提供了磁体和电子应用的新一类低成本高性能超导材料的可能性。其临界温度接近 Nb_3Sn 的两倍和 NbTi 的四倍，使 MgB_2 有可能达到比用这两种技术超导体更高的磁场和电流密度。二硼化镁有可能做 25 K 运行的 1.5 T MRI 磁体，或指望替代高温超导材料的一些应用。虽然载流能力至今还远低于 HTS 材料，但将来有可能很高，多数科学家相信随着研究深入临界电流会不断提高。二硼化镁的电阻率在临界温度以上相比铜是非常低的，仅为铌钛的 1/20，在块状样品里，二硼化镁在 300 K 的电阻率仅为9～10 μΩ·cm，致密线材的电阻率在 40 K 下测得为0.38 μΩ·cm。当然这是一种新的超导体，材料制造者对 MgB_2 的商品化，抱谨慎乐观的态度。美国 ASC 公司估计，即使证明了这种材料是可行的，MgB_2 从实验室走向市场至少需 5～10 年时间。许多专家相信，二硼化镁超导电性若有近期应用可能，一定会在电子应用上，最大的潜在优点是采用直接制冷机的能力。一旦通过制备工艺发展克服镁挥发引起的问题，就能优于 LTS 和 HTS 材料。基于 MgB_2 膜的数字快速单磁通量子（RSFQ）技术可运行在 10 K，也许 20 K，要比 4.2～5 K 制冷机运行温度更有吸引力，因为所有实验室的低温泵都运行在大约 15 K 的温度下，即使 10 K，也大有效益。如果能将 MgB_2 沉积在高能物理加速器的超导射频谐振腔表面作涂层，估计将是 MgB_2 的早期可能应用。因为 MgB_2 只含两种原子，结构非常简单，相信工艺研究会简单得多。在成本上，BSCCO 要达到$ 10/kAm 的性能价格指标还很困难，而 MgB_2 是可能的。也有人用二硼化镁制出了 SQUID。二硼化镁作超导器件的关键是做成约瑟夫逊结的能力，至今尚无制成多层膜的报道。

编写：汪京荣（西北有色金属研究院）
冯　勇（西北有色金属研究院）
刘向宏（西北有色金属研究院）
卢亚锋（西北有色金属研究院）
张平祥（西北有色金属研究院）



第3章 高温超导材料

1 高温超导体结构的基本类型

1.1 高温超导体的结构简介

高温超导体在晶体结构上属衍生的钙钛矿类，承载超导电流的准二维［CuO_2］平面是高温超导体的结构核心，高温超导体在晶体化学上具有许多新的现象和规律。如图 13.3-1 所示，从晶体结构的分块堆积角度出发，高温超导体结构可分解为两大部分：［Ⅰ］含［CuO_2］平面的导电区；［Ⅱ］向［CuO_2］平面提供载流子的电荷库区。

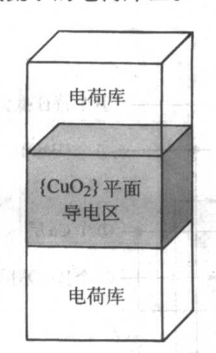


图 13.3-1 高温超导体结构

含有［CuO_2］平面的最简单的化合物是无限层结构，如图 13.3-2 所示，它由［CuO_2］平面和碱土金属层沿 c 轴的有序堆垛构成。对 Bi－22（$n-1$）n、Tl－12（$n-1$）n 和 Hg－12（$n-1$）n 等超导系列而言，当单胞中［CuO_2］平面的个数 $n\to\infty$ 时，即得到无限层结构。1988 年，Siegrist 等首先合成出了第一个无限层结构化合物 $Sr_{0.14}Ca_{0.86}CuO_2$，确定了它的结构。1991 年，利用高温高压合成，周建十等发现了第一个无限层结构超导体（Sr，Nd）CuO_2。但是，在成分上和 $CaCuO_2$ 完全匹配的无限层结构则必须利用高温高压合成才可得到，该结构在室温 30 GPa 是稳定的。本节以无限层结构为核心展开，解析高温超导体的晶体结构规律，简要总结高温超导体的结构组装特点。

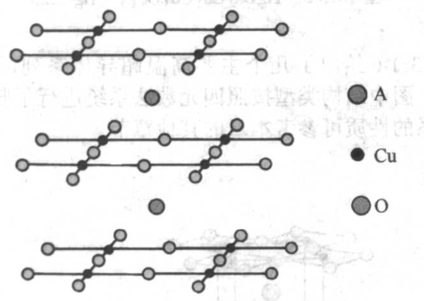


图 13.3-2 无限层结构 $ACuO_2$（A＝Sr，Ca）

1.2 高温超导体的基本结构特征

高温超导体具有丰富多彩的结构化学性质，核心特色之一，就是它的可变的氧配位体形式。在高温超导体中，Cu-O 既可是完整的 Cu-O_6 配位八面体（图 13.3-3a），还可是 Cu-O_5 配位的金字塔（图 13.3-3b），也可以是 Cu-O_4 配位的平面（图 13.3-3c）。这三种 Cu-O 配位体的构型都拥有共同的结构特征，即都含有［CuO_2］平面，而这一失去顶角氧的钙钛矿构型正是无限层结构。无限层结构是含有［CuO_2］平面的最简单的结构单元，其含有氧缺位的｛A□｝层（A 为碱土或稀土金属）对构筑高温超导体的整体结构非常关键，本文称｛A□｝层为无限层结构单元的外延层。在完整的 Cu-O 六配位结构中，｛AO｝平面具有岩盐层的结构特征，因此无限层中的｛A□｝层可以很好地和晶格参数相匹配的具有岩盐结构的电荷库外延连接（图 13.3-4a）。当然，钙钛矿结构单元之间也可以外延组装，形成如 Y 系和 Cu 系的电荷库和导电层结构（图 13.3-4b）。如果晶格匹配，无限层结构单元还可以和具有萤石结构特征的电荷库层外延连接，如图 13.3-4c 所示。岩盐型和萤石型是目前已知的两类主要的高温超导体电荷库层结构类型，通过共有的同构层，它们均可以和以无限层结构单元进行自然的外延组装。重要的是无限层结构单元之间可以很自然的彼此连接，形成含多层连续［CuO_2］平面的结构特征，高温超导体的导电层区正是由上述这样的连续［CuO_2］平面以不同的方式叠加构成的。在导电类型上，除具有 T’相结构（电荷库层为萤石结构特征）的 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 类和无限层结构的 $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 类是电子型导电的（即 n 型超导体）外，目前已知的高温超导体均为空穴型导电（即 p 型超导体）。

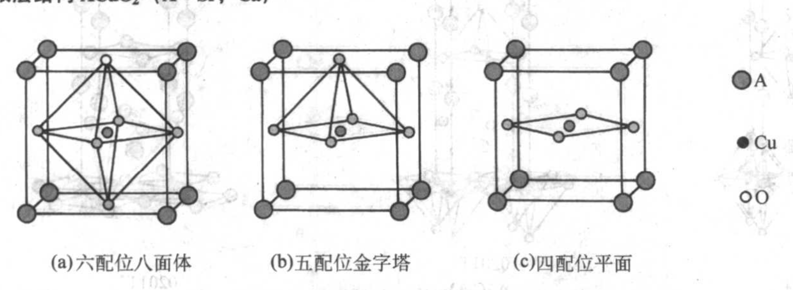


图 13.3-3 高温超导体中 Cu-O 的三种配位结构

1.3 高温超导体的无限层结构外延组装

在无限层外延组装模型中，高温超导体的导电层区由一个基元无限层结构单元和若干中心无限层结构单元组成，它们的定义如下。

基元无限层结构：体系只含一层［CuO_2］平面时的无限层结构｛$ACuO_2$｝，它和电荷库层直接连接，A 位一般为稀土、碱土元素。

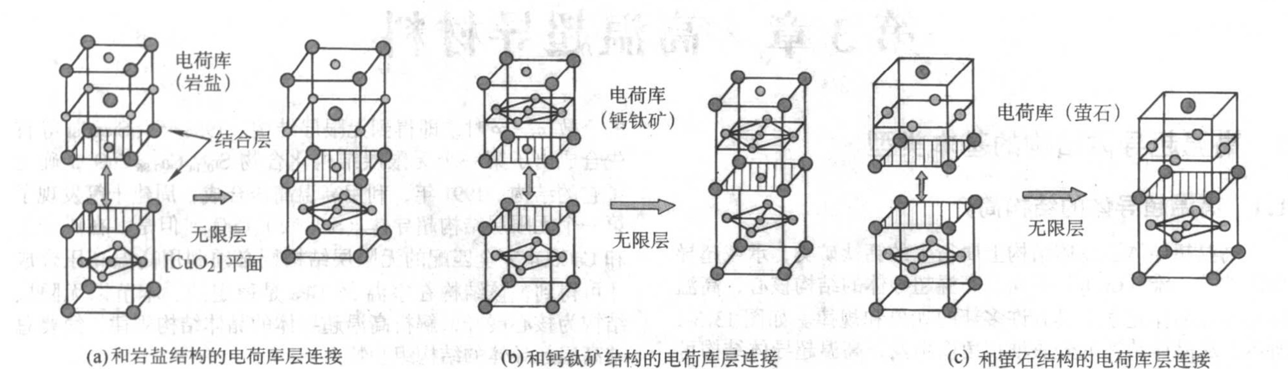


图 13.3-4　高温超导体无限层结构单元外延连接示意图

中心无限层结构：导电区含多层连续［CuO_2］平面结构时，除基元无限层结构，其他含有［CuO_2］平面结构的无限层单元。一般的基本构型为［$CaCuO_2$］，该单元呈电中性，可以进行多重叠加。打开基元钙钛矿结构的六配位八面体构型，插入若干无限层结构单元［$CaCuO_2$］，即可得到某个体系含有多层［CuO_2］平面的组元。（在含两层［CuO_2］平面的结构中，可以有｛$RCuO_2$｝中心无限层结构单元，如 $YBa_2Cu_3O_7$ 即为此种情况。）

电荷库区由两部分组成，相对［CuO_2］平面距离，有最近邻层和次近邻层等。最近邻层电荷库区由基元无限层结构直接外延形成，一般为碱土金属或稀土金属氧化物层｛AO｝结构，有 m_2 层。最近邻层之外的电荷库区为次近邻层，通常为重金属（Bi，Cu，Hg，Pb，Tl，…）｛MO｝结构，有 m_1 层。在四元数命名法中，高温超导体可以写为 M－$m_1 m_2(n-1)n$ 的形式，它表明该结构单元中有 m_1 个次近邻电荷层、m_2 个最近邻电荷层、$(n-1)$ 个［CuO_2］平面间的隔离层和 n 个［CuO_2］平面。

作为具体的例子，利用四元数法，图 13.3-5 给出了 Hg-1223 即 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ 高温超导体的构成。

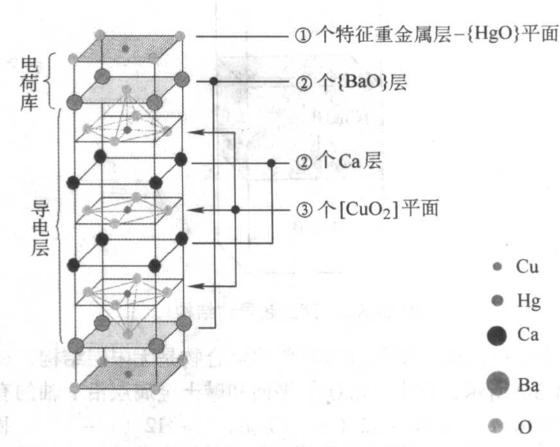


图 13.3-5　$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$（Hg-1223）

图 13.1-6 给出了几个主要高温超导体系列的晶体结构示意图，图中结构类型按照四元数法系统进行了归类，有关超导体系的性质可参考本章的其他章节。

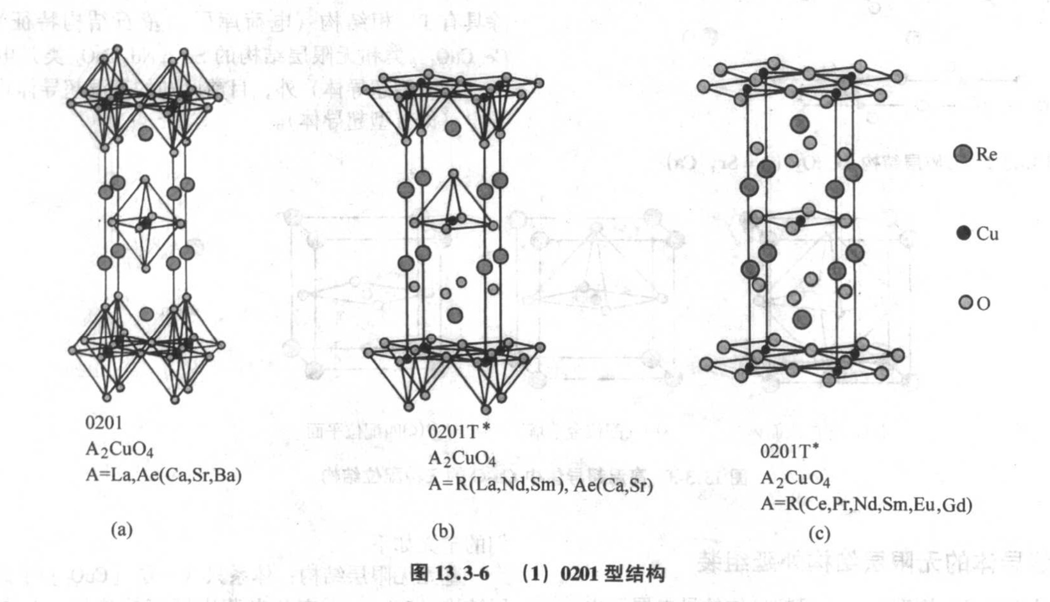


图 13.3-6　(1) 0201 型结构



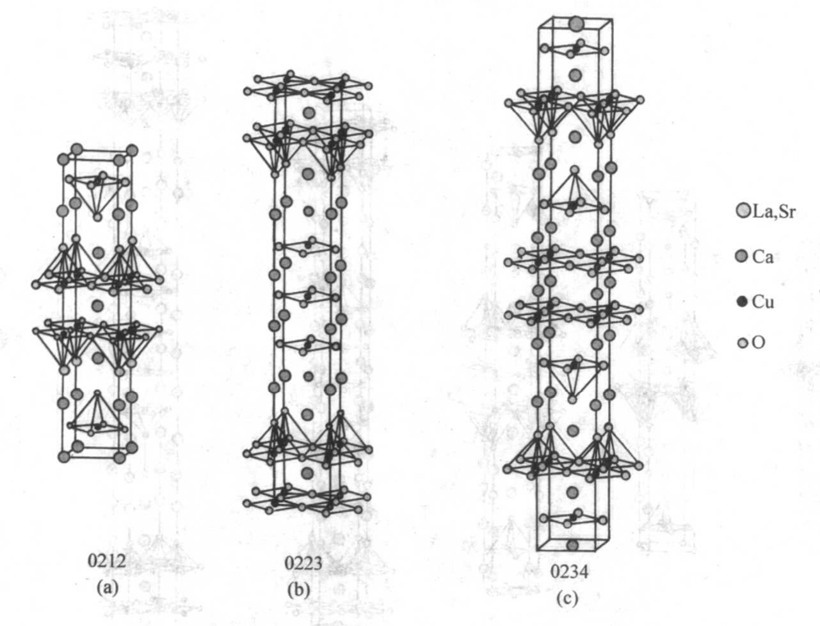


图 13.3-6　（2）$A_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$型结构（A = La，Ca，Sr）

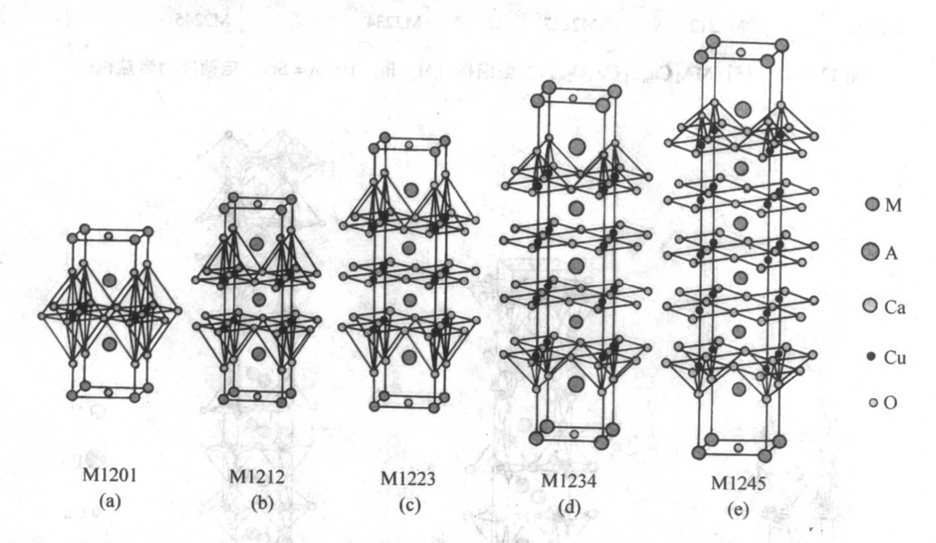


图 13.3-6　（3）$MA_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$型结构（M = Hg，Tl，Pb，…；A = Ba，Sr）（电荷库为岩盐构型）

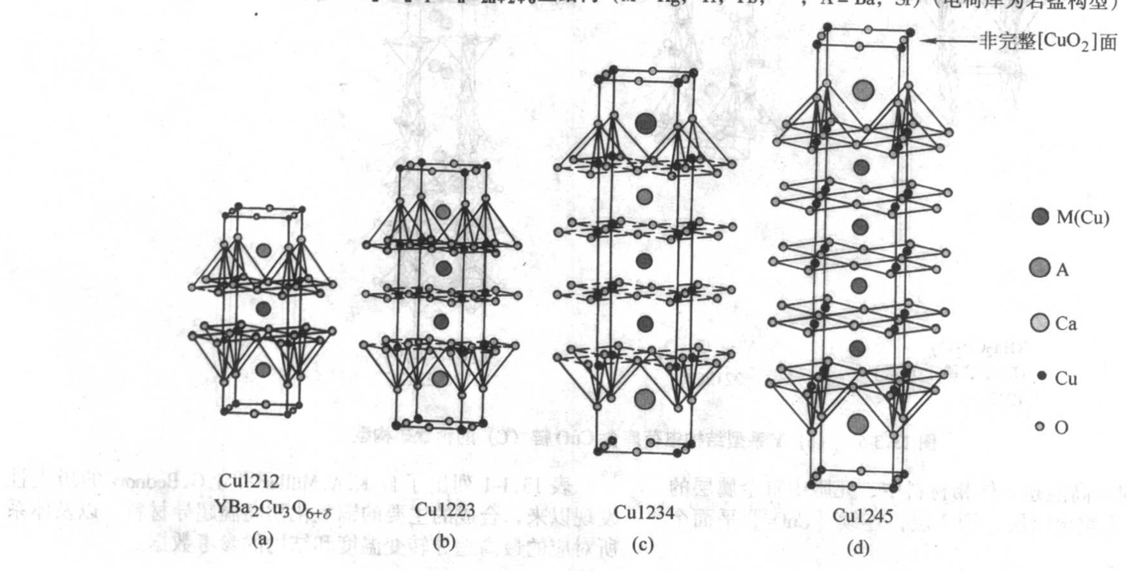


图 13.3-6　（4）$CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$型结构（电荷库层为钙钛矿构型）



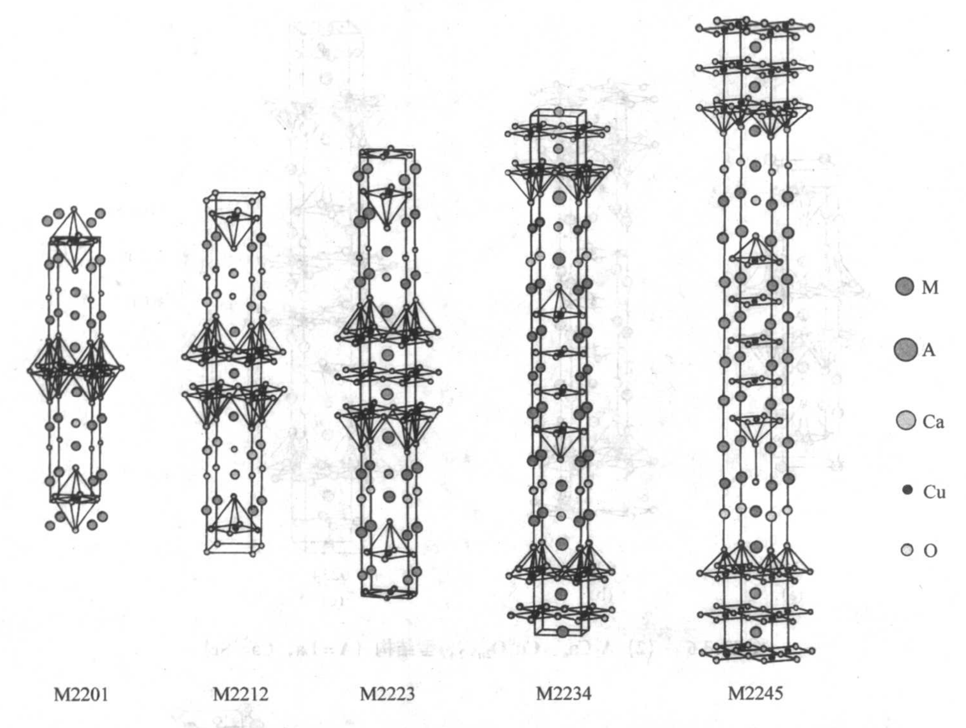


图 13.3-6　(5) $MA_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+d}$型结构（M = Bi，Tl；A = Sr），电荷库为岩盐构型

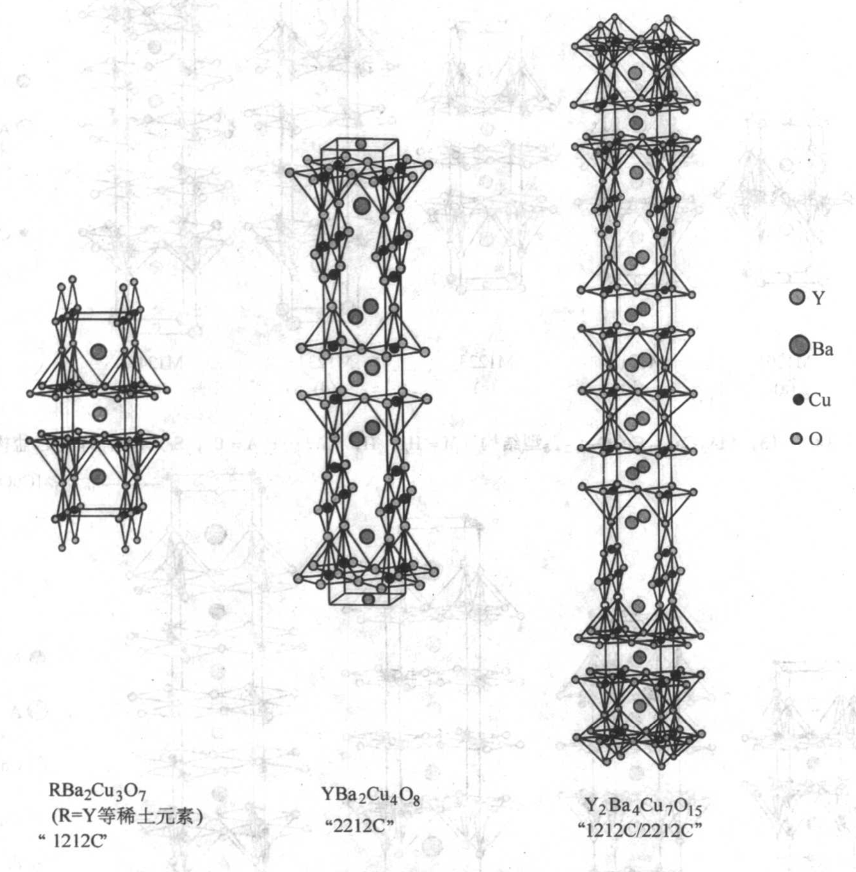


图 13.3-6　(6) Y 系型结构电荷库含 CuO 链（C）的钙钛矿构型

在迄今发现的高温超导体相材料中，元胞中重金属层的个数可以从 0（无重金属层）到 3 层，连续［CuO_2］平面个数可以到 6 以上。

表 13.1-1 列出了自 K. A. Müller 和 J. G. Bednorz 的历史性发现以来，合成的主要的铜氧化物高温超导材料，以及体系所对应的最高超导转变温度和结构的参考数据。



表 13.3-1　主要铜氧化物高温超导体结构参数和超导转变温度

超导体	简　写		空间群	晶格参数（$a/b/c$）$/10^{-10}$ m	T_c/K
$(La, Ca/SrBa)_2CuO_4$	La－0201		I4/mmm	3.78/13.23	38
$(Nd, Ce)_2CuO_{4-\delta}$	T'－0201		I4/mmm	3.95/12.08	30
$(Nd, Ce, Sr)_2CuO_4$	T*－0201		P4/nmm	3.856/12.48	20
$(La, Sr)_2CaCu_2O_6$	La－0212		I4/mmm	3.82/19.6	60
$Sr_2CuO_2F_{2+x}$	F－0201		Fmmm	5.39/5.51/13.48	40
$(Ca, Na)_2CuO_2Cl_2$	Cl－0201		I4/mmm	3.85/15.17	26
$(Sr, Ca)_{n+1}Cu_{n-1}O_{2n+\delta}Cl_{2-x}$	Cl－02（n－1）n	$n=1$ $n=2$ $n=3$	I4/mmm	3.93/15.61 3.86/22.16 3.83/28.6	30 80 60
$(Sr, Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n+\delta}$	02（n－1）n	$n=1$ $n=2$ $n=3$	I4/mmm	3.76/12.6 3.87/19.39 3.86/25.8	95 100 80
$Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$			I4/mmm	3.95/3.42	40
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	Cu－1212		Pmmm	3.82/3.88/11.68	90
$YBa_2Cu_4O_8$	Cu－2212c		Ammm	3.84/3.87/27.24	80
$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$	Cu－1212c/2212c		Ammm	3.83/3.88/50.68	93
$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	Bi－22（n－1）n	$n=1$ $n=2$ $n=3$	Amaa A2aa A2aa	5.36/5.37/24.63 5.42/5.41/30.86 5.40/5.41/37.07	10 90 110
$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	Tl－22（n－1）n	$n=1$ $n=2$ $n=3$	I4/mmm	3.86/23.239 3.86/29.32 3.86/35.88	90 110 12
$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	Tl－12（n－1）n	$n=1$ $n=2$ $n=3$	P4/mmm	3.85/9.09 3.847/12.73 3.81/15.23	50 80 120
$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	Hg－12（n－1）n	$n=1$ $n=2$ $n=3$	P4/mmm	3.88/9.53 3.86/12.66 3.86/15.78	95 120 135
$CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	Cu－12（n－1）n	$n=3$ $n=4$ $n=5$	P4/mmm	3.86/14.8 3.86/18.0 3.86/21.0	90 116 105
$PbSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	Pb－12（n－1）n	$n=2$ $n=3$ $n=4$	P4/mmm	3.82/12.1 3.84/15.1 3.83/18.3	80 120 105

2　La 系 214 超导体

铜氧化物超导体 $La_{2-x}M_xCuO_4$ 是对 La_2CuO_4 母体相作部分离子替代而形成，通常称为 La-214 体系。式中 M 代表可部分取代三价 La^{3+} 离子的二价碱土金属离子（如 Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}）或一价碱金属离子（如 Na^+）等。1986 年 Bednorz 和 Müller 首先报道了 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 具有接近 30 K 的超导转变温度，引发了世界范围的高温超导研究。在这一类铜氧化物超导材料中，Sr^{2+} 离子的替代（固溶）范围最宽，而且由于这一类超导体之间的类似性，以下将主要介绍 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$、$La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 和母体相 La_2CuO_4。

La_2CuO_4 具有 K_2NiF_4 型层状结构。这一类型化合物通常也称为 T 相（T phase）。按层结构类型，这种结构可描述为由单层的［LaO］岩盐型结构层（rock-salt-type layers）和单层的［$LaCuO_3$］钙钛矿型结构层（perovskite-type layers）沿 c 方向交替堆垛而成；或者看成是单层的 CuO_2 原子面（planes）与两层 LaO 原子面的交替堆垛，但最近邻的两个 CuO_2 面和 LaO 面的原子位置相对位移了（a＋b）/2，如图 13.3-7 所示（Cu 原子位于 CuO_6 八面体中心）。室温下 La_2CuO_4 为正交结构（空间群为 Bmab），文献上通常称之为低温正交相，简称为 LTO（Low Temperature Orthorhombic）相；当温度高于 530 K 时转变成对称性较高的四方结构（空间群为 I4/mmm），通常称为高温四方相，简称为 HTT（High Temperature Tetragonal）相。

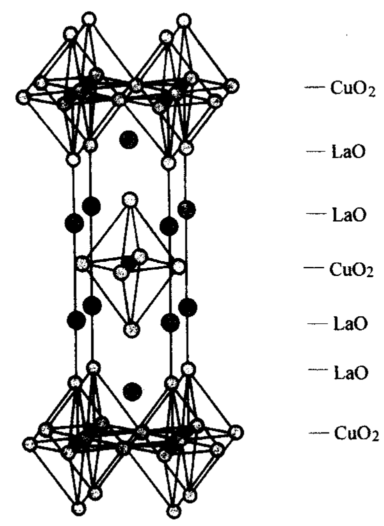


图 13.3-7　La_2CuO_4 的结构示意图

化学计量的 La_2CuO_4 是反铁磁绝缘体，Néel 温度 T_N 约为 300 K。当 La^{3+} 离子被较低价的具有稳定氧化态的碱土金属离子或碱金属离子 M 取代后，在 $La_{2-x}M_xCuO_4$ 的 CuO_2 面形成空穴载流子，长程反铁磁关联随着阳离子掺杂浓度的增加逐渐消失，在一定的阳离子掺杂范围，体系随温度降低出现超导电性，称为 P（空穴）型超导体。通常，超导转变温度（T_C）随掺杂量而变化。Sr^{2+} 掺杂的 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 超导体的超导转变温度最高达到 $T_C = 37.5$ K，出现在掺杂量 $x = 0.15$ 处，称为最佳掺杂。Sr^{2+} 离子掺杂量低于和高于 $x = 0.15$ 的超导区域分别称为欠掺区和过掺区。图 13.3-8 和图 13.3-9 分别是 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 和 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 的超导临界温度对掺杂浓度 x 的依赖关系。在 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 欠掺区 T_C 曲线出现一个'平台'；而 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 的 T_C 有两个最高点，在这两者之间掺杂量 $x = 0.125$ 时超导电性受到抑制，通常称为'1/8'反常。随着 Sr^{2+} 或 Ba^{2+} 含量的增加，四方－正交（HTT－LTO）的结构相变温度也连续下降。当 $x \sim 0.1$ 时 $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ 的四方－正交相变温度已从 $x = 0$ 时的 530 K 下降到室温附近，而 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ 的四方－正交相变温度降至 200 K 左右。图 13.3-10 给出了 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的晶胞参数对于掺杂量 x 的关系曲线。在更低温度下，$La_{2-x}Ba_xCuO_4$（当 $x = 0.1$ 时 T 约为 50 K）经历另一个结构相变，转变成低温四方相（空间群为 $P4_2/ncm$），简称为 LTT（Low Temperature Tetragonal）相；而 $La_{1.885}Sr_{0.115}CuO_4$ 的结构则发生另一个正交畸变（空间群为 Pccn）。图 13.3-11 所示为 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 体系的相图。对于 $La_{1.6-x}Nd_{0.4}SrxCuO_4$，随着温度降低，结构相变按 I4/mmm－Bmab－Pccn－$P4_2/ncm$ 的顺序发生。这类结构转变伴随着 CuO_6 八面体顶角的倾斜（tilting），起源于结构内应力的释放。

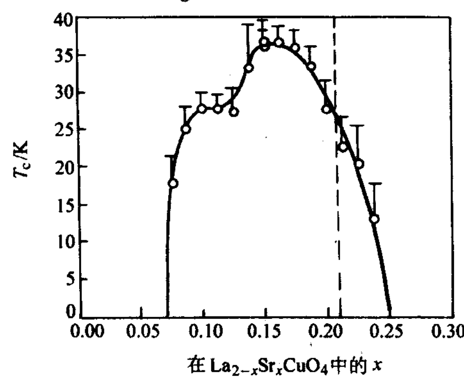


图 13.3-8　$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的超导临界温度 T_c 对 x 的依赖关系

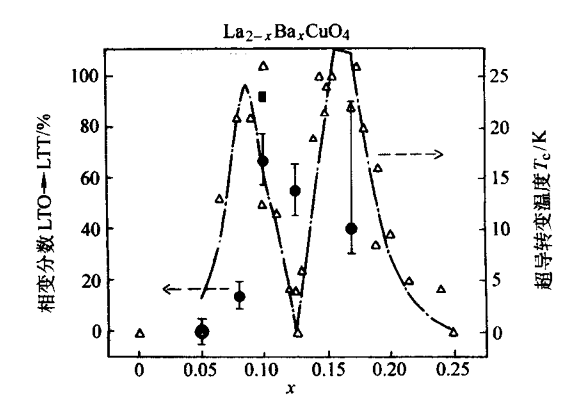


图 13.3-9　$La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 的超导临界温度 T_c 对于 x 的依赖关系

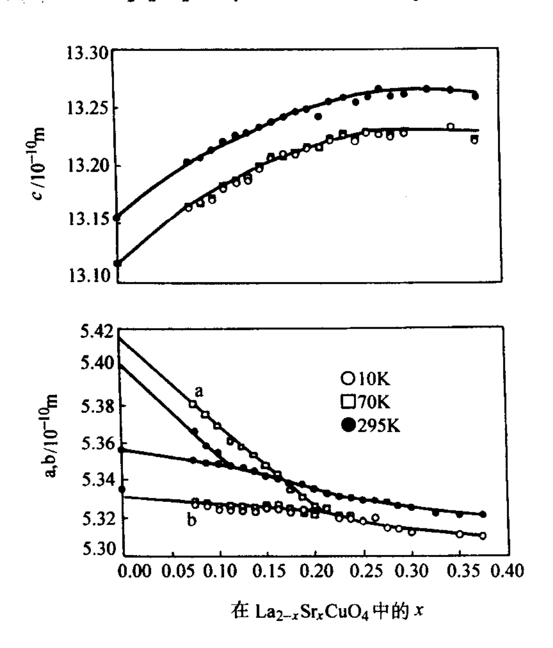


图 13.3-10　$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的晶胞参数对于 x 的关系曲线（T = 10 K，70 K，295 K）

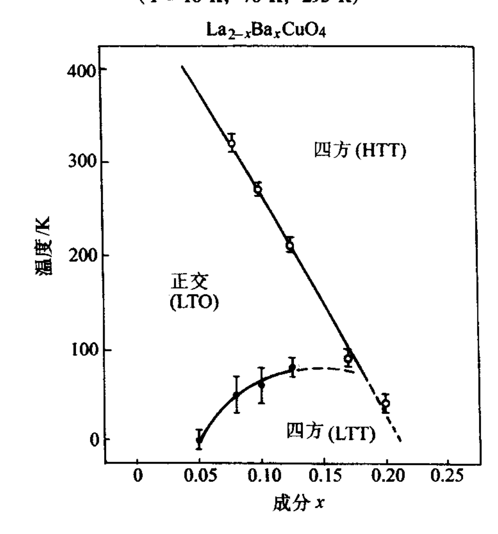


图 13.3-11　$La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 体系的相图

除了阳离子掺杂外，也可以通过增加母体相 La_2CuO_4 中的额外氧含量在 CuO_2 面引入空穴载流子，得到 $La_2CuO_{4+\delta}$ 超导体。由于掺入的额外氧不是占据格点位置，而是进入两层 LaO 层之间由四个 La^{3+} 离子形成的四面体填隙位，因此这些



额外氧在一定条件下是可移动的。掺氧的方法通常有高温高氧压法、化学氧化法和电化学氧化法等。采用高温高压法掺入的额外氧含量不易控制，而且额外氧含量的掺入量也较小。化学氧化是采用氧化剂（如 $KMnO_4$、NaClO、NaBrO）在溶液中进行，实验后得到的是粉末状样品。电化学氧化可以对块状陶瓷样品掺氧，也属于一种'软化学（soft chemistry）'方法，在 1 mol/L 的碱溶液（如 KOH）中在室温下即可进行，而且额外氧的掺入量较高。该方法的另一特点是，在准平衡条件下，可以通过氧化过程中消耗的法拉第电量来控制额外氧的掺入量。因此通过电化学氧化可以制备得到一系列不同额外氧含量的样品。实验上通常采用三电极装置，以 La_2CuO_4 陶瓷块作为工作电极，电化学氧化反应可写作

$$La_2CuO_4 + 2\delta OH^- \!=\!=\! La_2CuO_{4+\delta} + \delta H_2O + 2\delta e^-。$$

上述氧化过程应控制在一定的电极电位以下进行，否则易同时发生析氧反应

$$4OH^- \!=\!=\! 2H_2O + O_2\uparrow + 4e^-。$$

当额外氧含量 δ 超过一定浓度时（约大于 0.01），$La_2CuO_{4+\delta}$会出现相分离现象，也就是空穴发生偏聚形成富空穴相（其超导转变温度约为 35 K），并与贫空穴相（反铁磁绝缘母体相）共存的现象。当由于额外氧 δ 的增加导致相分离时，分离出的反铁磁母体相的 Néel 温度在 250 K 左右，而其结构保持不变即空间群为 Bmab 的正交相。富空穴相虽然也仍为正交结构但其对称性略有升高，对应的空间群为 Fmmm。少量额外氧掺杂的 $La_2CuO_{4+\delta}$ 相图如图 13.3-12 所示，相分离区域所对应的额外氧含量通常在 0.01 ~ 0.055 之间。在少量 Sr 掺杂的 $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ 中也可以出现富空穴相（超导相）和贫空穴相（反铁磁绝缘相）共存的相分离，但相分离产生的反铁磁绝缘相的 Néel 温度随着 Sr 含量的增加急剧下降，因而 $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ 中的相分离区间非常窄，通常 x 要小于 0.03。

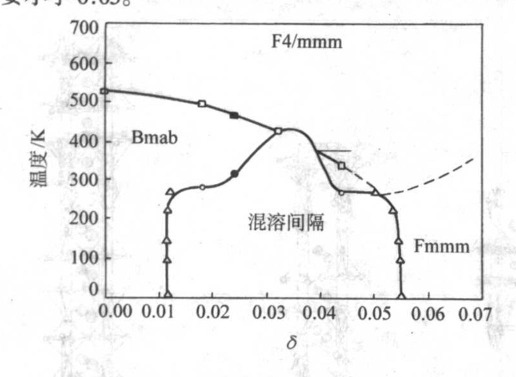


图 13.3-12 相分离附近的 $La_2CuO_{4+\delta}$ 相图

圆形符号代表相分离转变温度，正方形代表高温四方相和低温正交相之间的相界，而三角形则是反铁磁绝缘相和超导相共存的相分离区域和混溶间隔的边界

当 $La_2CuO_{4+\delta}$ 中的额外氧含量 δ 达到 0.055 左右时，这些额外氧开始有规律地分布于体系中，表现为每隔 n 层 CuO_2 面出现一层额外氧，即通常所说的 stage 相，整数 n 代表 stage 阶数，如 $n=6$ 对应着 stage 6 结构，如图 13.3-13 所示。n 随着额外氧含量 δ 的增加而降低，如图 13.3-14 所示，与 $n=6$ 对应着的 δ 为 0.055 左右，而 $n=4$ 则对应着 δ 约为 0.082 5，当 δ 值位于相邻的 stage 所对应的额外氧含量之间时，体系则表现为两种 stage 相共存的现象。

与阳离子掺杂样品中超导临界温度对掺杂浓度有类似钟罩形的依赖关系不同，绝大部分 $La_2CuO_{4+\delta}$ 样品中的超导相的临界温度都在 35 K 左右，仅当额外氧含量超过 0.12 后（接近电化学掺氧极限），超导相的临界温度出现跳越，可高达 45 K。

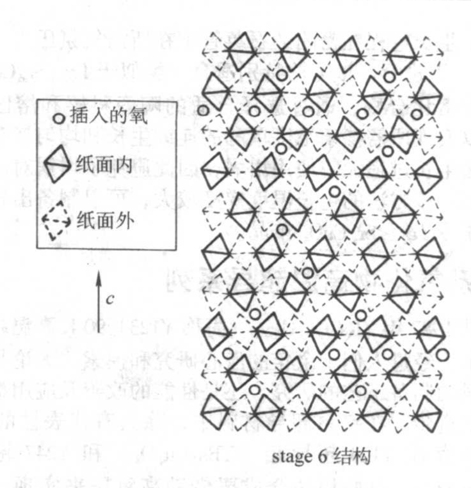


图 13.3-13 $La_2CuO_{4+\delta}$ 在 δ 约为 0.055 所对应的分级相（stage 6）结构图，其中圆形代表额外氧

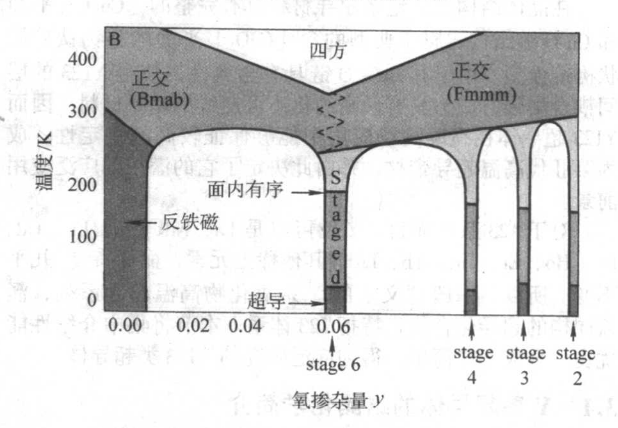


图 13.3-14 $LaCuO_{4+\delta}$ 相图示意，δ 大于 0.055 后分级相开始出现

La-214 体系的多晶样品通常采用固相反应法制备。以 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 为例，将预先煅烧的 La_2O_3 粉末与干燥的 $SrCO_3$ 和 CuO 粉末按化学配比充分混合研磨后在高温（约 1 100 度）下烧结，可反复研磨烧结多次以提高样品均匀性。各种阳离子掺杂的多晶样品，依各自的成相规律，制备工艺需做相应调整。

制备 La-214 体系单晶样品的比较成功的方法是移行溶剂浮区法（traveling-solvent floating-zone method）。图 13.3-15 是红外加热浮区法单晶生长示意图，作为加热光源的卤素灯位于椭球聚焦反射镜的一个焦点，生长熔区位于椭球镜的另一

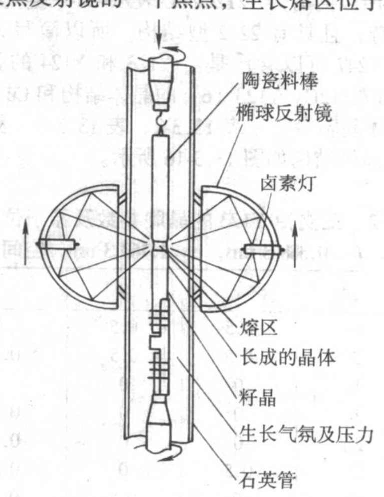


图 13.3-15 红外加热浮区法单晶生长示意图

个焦点，生长过程在密闭的石英管中在所需气氛压力（通常<1 MPa）下进行。该方法特别适合于类似于 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的非同成分熔化合物，通过选择合适的陶瓷料棒和熔区的成分，可以实现所需掺杂浓度单晶的连续生长和均匀掺杂。由于浮区法生长过程无需使用坩埚，因此避免了坩埚对熔体的污染问题。该方法的生长温度梯度较大，可以制备出较大尺寸的高质量 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 单晶。

3　Y 系氧化物高温超导系列

自从 1987 年 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（简称 Y123）90 K 高温超导体发现以来，经过人们十余年的潜心研究和摸索，无论是钇系超导材料的制备工艺的研究，还是性能的改善及应用都取得了长足的进步。在钇系超导材料中，除具有代表性的 Y123 相外，还存在 Y124 超导相（$YBa_2Cu_4O_8$）和 Y247 超导相（$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$）。这些相的合成要借助高氧压来实现，研制工艺比较特殊，且结构也相对复杂。

在晶体结构上，钇系超导材料具有完整的［CuO_2］平面和 Cu-O 链结构，属于典型的含［CuO_2］平面的类钙钛矿层状构造模型。由于其 Cu－O 链具有金属性，使得 Y123 的层间耦合增强，成为具有最高约化不可逆线的超导材料。因而 Y123 超导体在高温高场应用中能够保证较高的稳定性，成为第Ⅱ代高温超导带材，并由此决定了它的潜在的广泛应用前景。

对于 123 系列而言，Y 位可以是 La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等其他稀土元素，而保持 T_c 几乎不变。所以，一般意义上的 Y 系氧化物高温超导系列，涵盖同构的超导化合物且特指 123 体系。本节将集中介绍性能优良，合成工艺简单，得到广泛研究的 Y123 类超导体。

3.1　Y 系超导体的结晶化学简介

钇系超导材料都可以看成分别由 $ACuO_{3-y}$ 型钙钛矿结构的有序垒加而成，形成含双层［CuO_2］平面的［CuO_5］金字塔构型，同时具有 Cu-O 链结构。具体来讲，$YBa_2Cu_3O_7$ 和 $YBa_2Cu_3O_6$（Y123（7）和 Y123（6））的结构可被看作三个连续类钙钛矿结构晶胞（$ACuO_{3-\delta}$）演化而来的，即在 A 位上依照阳离子次序［…Y-Ba-Ba-Y…］叠加。$YBa_2Cu_4O_8$（Y－124）可以被看作是 Y123（7）中的 Cu-O 链处插入另一个 Cu-O 链而产生的衍生物，$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$（Y－247）是 $YBa_2Cu_3O_7$ 和 $YBa_2Cu_4O_8$ 以 1:1 比例在 c 轴方向上叠加组成的，它们的 T_c 约为 80 K 和 93 K。Y123 因含有一个 Cu－O 链，且具有 1212 型结构，所以简写为 1212C（C 表示 Cu-O 链）。Y124 含有两个 Cu-O 链，且具有 2212 型结构，所以简写为 2212C。晶体结构上，Y247 可以看作是由 Y123 和 Y124 的叠加，所以简写为 1212C/2212C。Y123（6）的晶体结构和 Cu－1212 同构，Y 系超导体晶胞参数见表 13.3-2、表 13.3-3、表 13.3-4，三个超导相的晶体结构如图 13.3-16 所示。

表 13.3-2　正交相 Y123 的晶胞参数及原子位置
a＝0.381 7 nm，b＝0.388 3 nm，c＝1.163 3 nm，空间群 Pmmm

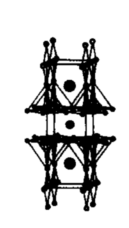
原子	位置	x	y	z
Y	1h	0.5	0.5	0.5
Ba	2t	0.5	0.5	0.185 1
Cu1	1a	0	0	0
Cu2	2q	0	0	0.355 4
O1	2q	0	0	0.159 0
O2	2s	0.5	0	0.376 7
O3	2r	0	0.5	0.378 2
O4	1e	0	0.5	0

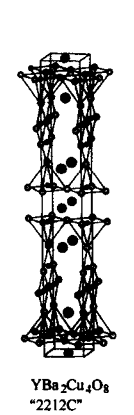
表 13.3-3　正交晶系 Y-124 的晶胞参数及原子位置
a＝0.384 11 nm，b＝0.387 18 nm，c＝2.724 0 nm，空间群 Ammm

原子	位置	x	y	z
Y	2c	0.5	0.5	0
Ba	4j	0.5	0.5	0.135 6
Cu（1）	4i	0	0	0.212 7
Cu（2）	4i	0	0	0.061 4
O（1）	4i	0	0	0.145 4
O（2）	4j	0.5	0	0.052 4
O（3）	4i	0	0.5	0.218 7
O（4）	4i	0	0.5	0.218 7
O（5）	4j	0.5	0	0.254 0

表 13.3-4　正交晶系 Y－247 的晶胞参数及原子位置
a＝0.385 nm，b＝0.387 nm，c＝5.03 nm，空间群 Ammm

原子	位置	x	y	z
Y	4j	0.5	0.5	0.115 45
Ba（1）	4j	0.5	0.5	0.043 10
Ba（2）	4j	0.5	0.5	0.187 97
Cu（1）	2a	0	0	0
Cu（2）	4i	0	0	0.082 93
Cu（3）	4i	0	0	0.148 31
Cu（4）	4i	0	0	0.230 12
O（1）	4i	0	0	0.035 3
O（2）	4j	0.5	0	0.087 1
O（3）	4i	0	0.5	0.086 5
O（4）	4j	0.5	0	0.143 0
O（5）	4i	0	0.5	0.143 2
O（6）	4i	0	0	0.193 7
O（7）	4i	0	0.5	0.232 8
O（8）	2b	0	0.5	0





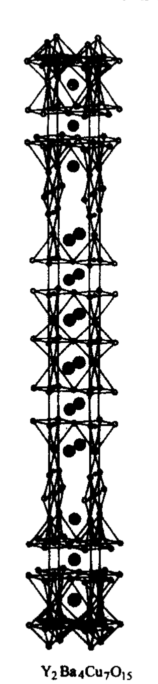


图 13.3-16　超导相的晶体结构



3.2 Y系超导体的特征

$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$属于缺氧畸变的钙钛矿结构，氧空位在点阵中的数目和分布的有序化程度影响着YBCO的结构和性质。如图13.3-16所示，随着温度和氧分压的不同，结构发生正交到四方的相变，同时YBCO的正常态和超导态性质也发生了变化。一般而言，当$\delta > 0.5$时，具有正交结构，属于高T_c超导体，正常态时ρ（T）呈正的温度系数，即电阻随着温度下降而下降，具有金属行为。$\delta < 0.5$时，发生了正交-四方结构转变，ρ（T）呈半导体行为，超导电性消失。根据含氧量的不同，$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$呈现90 K（$0<\delta<0.2$）和60 K（$0.35<\delta<0.45$）两个超导转变区域，图13.3-17给出了$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$的T_c与δ的关系。

高温超导体在结构上的二维特性导致超导性质的各向异性，而高度的各向异性和小的相干长度ξ导致本征弱连接的出现，穿透深度λ很大。Y123高温超导体是典型的第Ⅱ类超导体，其GL参数$K=\lambda/\xi \gg 1$。小的相干长度和高H_{c2}相联系，对Y123，$\mu_0 H_{c2}$（∥［CuO_2］平面）在低温时超过100 T。Y-123具有的特殊的电荷库结构，即导电的Cu-O链和短的层间耦合间距，它具有最高的约化不可逆线。图13.3-18给出了几种高T_c体系单晶材料的不可逆线的比较，Y-123远高于其他材料，在高场强电高温的应用方面有着诱人的前景（详细请参阅第二类高温超导带材的应用章节）。

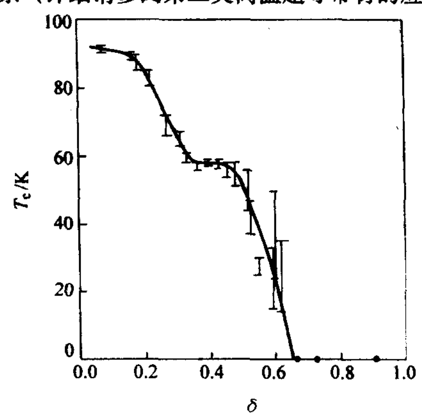


图13.3-17 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ T_c随δ的变化

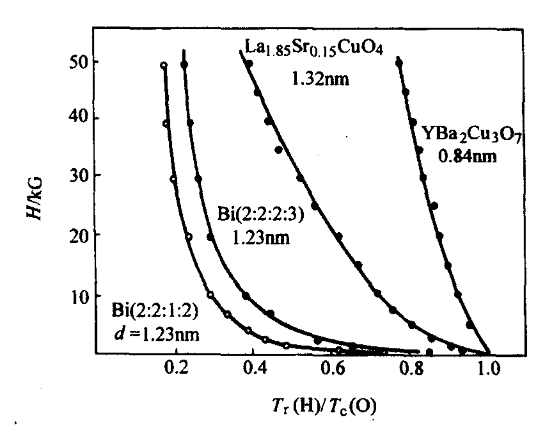


图13.3-18 不同高T_c体系材料的不可逆线，磁场均平行于c轴，d是结构沿c-方向的尺寸

4 REBCO高温超导晶体生长

以$YBa_2Cu_3O_z$（简称为Y123或YBCO）为代表的氧化物高温超导体材料是21世纪最有前途的新材料之一。高温超导晶体生长科学和技术的应用基础研究在高温超导研究领域受到极大重视。以$REBa_2Cu_3O_z$（REBCO，RE=Y，Sm，Nd等稀土元素）高温超导体为例，在以下方面有很好的应用前景：①在超导体器件开发方面。表面抛光处理后的高温超导体单晶体可达纳米级高平整水平，是PVD、CVD同质外延生长超导薄膜的优质基板材料（最少杂质元素污染、基板/薄膜间具有相近热膨胀系数和最佳点阵匹配），可用于开发各类超导体器件。②在磁悬浮力、磁性轴承、轮储能和永磁体等开发方面，通过顶部籽晶熔融织构法，可制备具有高临界电流密度（J_c）的、晶体取向可控的、大尺寸单畴结构的REBCO块体材料。③在第二代高温超导体线材开发方面，采用离子束辅助沉积（IBAD）或轧制辅助双轴取向沉积（RABiTS）的方法，通过PVD/CVD沉积或液相外延生长（Liquid Phase Epitaxy，LPE），可制备出具有双轴取向的REBCO薄膜带材。不同于第一代Bi系高温超导体线材，REBCO薄膜带材最突出的优点是在磁场中有良好的载流特性。另一方面，超导性因其在科学上和技术上的重大意义已成为物理领域被研究得最多的固体性质之一。超导性能对晶格和缺陷的强烈依赖关系，凸显出超导体晶体生长对理论研究的重要意义。由于超导氧化物具有复杂的原子结构和强烈的各向异性，反映其内禀性质的各种信息只有单晶样品上的测量结果才最具有可靠性。最终正确地理解和揭示超导体机制的前提条件之一是获得优质的单晶样品。因此，获得大尺寸、高质量REBCO晶体，实现组分-结构-性能的有效控制，对高温超导从机理到应用的重大突破，对现代科学技术的发展将产生深远的影响。

YBCO及其相关的RE123系材料的T_c约为90 K，随后发现的很多新材料都具有更高的临界超导转变温度，如BiSCCO和TlBCCO。但后两种材料更适合于科学实验的研究，在工业上的应用具有一定的局限性。如BiSCCO材料具有较低的机械强度，且Bi元素的资源比较少；而Tl系超导体具有非常高的毒性。REBCO无毒性，在高磁场下仍具有较高的临界电流密度，且易于合成高超导性能、高机械强度和取向一致的薄膜（几十～几百个纳米，8 in直径）、厚膜（几～几十个微米，2 in直径）、线材（>100 m）、大体积单晶体（～1 in直径）材料和大体积块体材料（～130 mm直径）。因此，YBCO以及REBCO系材料具有较好的应用前景。

实现REBCO超导材料广泛应用的关键，就是材料的成功制备和合成。其中，REBCO晶体的生长是一个不可缺少的过程。本节将集中讨论以REBCO为主的高温超导单晶生长。在研究REBCO系列相关的晶体生长科学和技术问题时，以下结晶过程中的重要特征值得注意：①REBCO氧化物的非一致熔融特性，稀土元素在钡铜氧溶剂中具有很低的溶解度，晶体生长速率强烈地依赖于稀土溶质的扩散特性，这是大尺寸REBCO单晶生长的最大难点。②多组元的REBCO系统易引起原子间的相互替代，导致超导性能的下降。因此凝固结晶过程中熔剂的组成和分凝系数对REBCO氧化物固溶体组成及物理性能具有重要的影响。③晶体生长的各向异性。控制REBCO凝固形态和结晶取向，控制晶粒大小对氧化物材料优异性能的应用具有极大的重要性。④生长气氛中氧分压对形核生长热力学和动力学影响较大。由于上述特征，高温超导材料的成功制备和合成需要克服的困难包括：如何获得大尺寸、高质量REBCO晶体；如何通过控制掺杂，获得具有特殊物性的晶体，以实现对REBCO晶体生长行为，及组分-结构-性能的有效控制。

4.1 REBCO超导单晶生长方法及特征

本节主要讨论了制备REBCO单晶体的三种常用方法：助熔剂法（flux method）、移动溶剂浮区法（Traveling Solvent



Floating-Zone，TSFZ）和顶部籽晶提拉法（Top-Seeded Solution Growth，TSSG）。通过助熔剂法可以生长出高质量的Y123单晶体。但由于形核过程难以控制，稀土元素Y在钡铜氧溶剂中具有很低的溶解度，以及YBCO系统在结晶温度附近的液相线有很陡的斜率，Y123单晶很难长大。因此，具有连续性生长的方法，如移动溶剂浮区法和提拉法生长被广泛用于REBCO系统。以提拉法为例，该方法具有温度、熔体成分和生长取向可控等优点，不仅适于制备一系列成分和性能可靠的大晶体，而且非常适合于晶体生长的热力学和动力学研究。

（1）助熔剂法

对于Y123单晶这样的非一致熔融系统来说，采用助熔剂法生长单晶体最为普遍。因此，当高温超导材料发现后，许多科学家都致力于应用各种助熔剂法生长高质量，大尺寸的单晶进行基础研究。通常的选择是自助熔剂生长以消除外来原子对REBCO晶体质量的影响，即使用过量的氧化铜和氧化钡的Ba-Cu-O熔剂，该方法也称作自助熔剂法。Schneemeyer等生长出了尺寸为4 mm×4 mm×0.5 mm的单晶体。晶体呈层状结构，类似云母，但这些层片通常为正方形。*c*轴垂直于正方形平面。Wolf等通过优化熔体的组分和冷却速度获得了较厚的单晶体，该实验的熔剂组分为：Y∶Ba∶Cu＝1∶7.5∶16.5，冷却速度小于0.5℃/h，生长出的单晶尺寸为：5 mm×5 mm×2 mm。与此同时，世界上的许多研究小组也报道生长出了2 mm厚左右的单晶。

（2）移动溶剂浮区法（Traveling Solvent Floating Zone，TSFZ）

对于在非一致熔融系统中去获得高质量、高纯度的晶体来说，移动溶剂浮区法（简称浮区法）是一种很有效的晶体生长方法。Oka等通过该方法生长出了多种REBCO晶体。待熔化的粉料由一根料棒以及一根RE123籽晶杆提供。REBCO在红外辐射炉中持续生长，提拉速度为0.4～1.0 mm/h。在浮区法中，主要通过REBCO籽晶杆熔化来提供稳定的稀土溶质；而在助熔剂法中，溶质消耗后并没有提供溶质的过程。因此，浮区法能够实现连续的RE123单晶体生长。该方法的最大优点为生长过程不需要容器，这样可以有效地阻止来自坩埚材料的污染。但同时也产生了一个新的问题，即如何在生长过程中保持熔区的稳定。由于BaO-CuO系溶剂黏度较低，溶剂很容易流失，并渗入籽晶杆，且溶剂的组分也不稳定，随时间的变化而变化。为克服了该问题，Oka等采用高密度的籽晶杆，在一个较高的提拉速度2～15 mm/h条件下，生长出较大REBCO晶体，其横截面积最大为几个平方毫米。

（3）顶部籽晶提拉法（Top-Seeded Solution Growth，TSSG）

顶部籽晶提拉法（简称提拉法）在生长大单晶方面具有显著优势，例如用提拉法已生长出直径超过12 in（1 in＝2.54 cm），长度为1 m的硅单晶。顶部籽晶提拉法适用于在非一致熔融系统中生长。日本国际超导所成功地用提拉法生长出RE123大单晶，其a-b面最大尺寸约为1 min。该方法以BaO-CuO为熔剂，如图13.3-19a所示，Y211粉料置于坩埚底部，覆盖在Y211上面的是熔化了的BaO-CuO粉料。坩埚处在一定的温度梯度下，溶液表面温度为1 000℃，略低于Y123的包晶转化温度（1 010℃），坩埚底部温度约为1 015℃，略高于Y123包晶转化温度。因此，Y211能够存在于坩埚底部。由于Y的溶解度随着温度的升高而提高，溶液在底部的钇含量高于表面。由温度梯度产生的对流，导致Y211向溶液表面连续地提供Y123生长所需要的溶质。此时，溶液表面产生过饱和的钇（见图13.3-19b）。该改良了的提拉法被称为溶质富集液相提拉法（Solute-Rich-Liquid Crystal-Pulling，SRL-CP）。由SRL-CP法，Y123单晶体以比助熔剂法更快的速度生长。根据质量守恒，当溶剂中的Ba和Cu的原子比为3∶5时，溶质Y211和溶剂BaO-CuO完全反应并形成Y123单一相。因此，溶剂的成分并不随着晶体生长时间的改变而改变。为了加强溶液中的对流，晶体生长保持在一个较高的旋转速度（约为120 r/min），使溶液从坩埚中央流向四周，同时也防止了溶液中的晶体黏附到生长的晶体上。

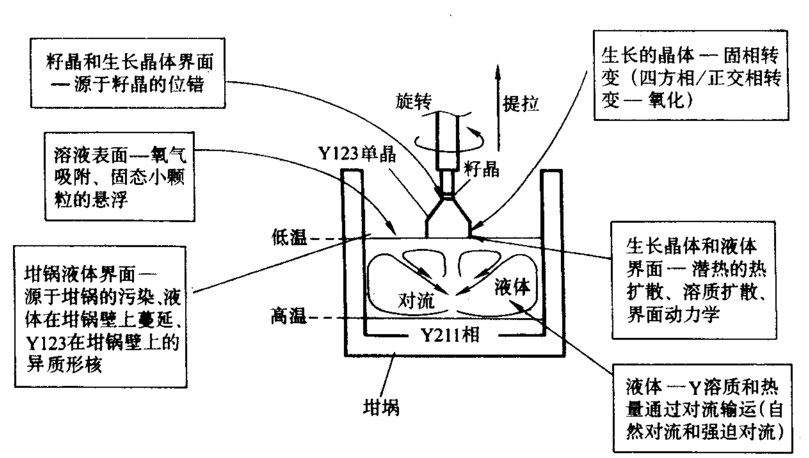


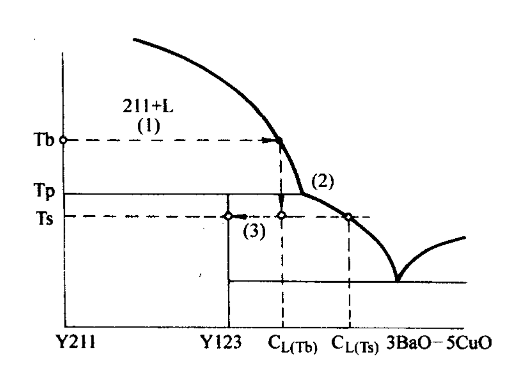
图13.3-19　(a) 溶质富集液相提拉法（改良的顶部籽晶提拉法）示意图，及影响Y123单晶体尺寸和结晶性能的一些重要因素

（4）坩埚材料的选择

对于REBCO高温超导单晶体的助熔剂生长法（包括顶部籽晶提拉法生长），一般都使用Ba-Cu-O溶剂。因此在高的生长温度下，在选择坩埚时，必须考虑坩埚和高温溶剂之间的化学稳定性：①坩埚材料和Ba-Cu-O溶剂的化学反应；②Ba-Cu-O溶剂对坩埚材料的润湿性；③坩埚材料在Ba-Cu-O溶剂中的溶解度。

首先，坩埚材料和液体之间高的化学反应性会导致坩埚壁的快速腐蚀，即减薄，导致晶体无法维持较长时间的正常生长。此外，反应物还会改变液体的性质，如表面张力和液体的粘度等。其次，因为REBCO超导体对杂质是很敏感的，由于坩埚材料在Ba-Cu-O液体中的溶解，会引起Ba-Cu-O溶剂及REBCO超导体材料的污染。第三，如果Ba-Ca-O溶剂对坩埚材料具有高的润湿性，液体会沿着坩埚壁蔓延出来，导致液面迅速下降。





箭头（1）Y211→液相（溶质富余）
箭头（2）液相（溶质富余）→液相（过饱和）
箭头（3）液相（过饱和）→Y123

图 13.3-19 (b) 溶质富集液相提拉法原理，及准二元相图中的相平衡关系和溶质输运过程

业已报道，很多种氧化物坩埚，如 Al_2O_3、YSZ、RE_2O_3、MgO 和 $BaZrO_3$，都能用于生长 REBCO 单晶体。REBCO 晶体生长发展的初期阶段，Al_2O_3 坩埚是比较常用的，这是由于 Al_2O_3 坩埚的制备技术相当成熟，而且液体沿坩埚壁蔓延和坩埚溶化现象不太严重。Al 元素的替代仅轻微地影响 REBCO 超导性能。所生长的 YBCO 晶体的 T_c 在 88 到93 K 之间。另外一种比较常用而且容易制备成坩埚的是 YSZ（Y stabilized ZrO_2）材料，生长的 YBCO 单晶体 T_c 值达到了 93 K。但是，由于坩埚和液体的连续反应，会在液体中形成 $BaZrO_3$，这会大大提高液体的黏性。因此，坩埚不能用来生长很长的时间。使用 MgO 坩埚的主要优点就是没有液体沿坩埚壁爬出来的现象，而且镁元素在 Ba-Cu-O 液体中的溶解度也比较低。尽管如此，镁元素对 REBCO 超导性能的影响非常大，采用 MgO 坩埚生长的 YBCO 其 T_c 值为 40 ~ 60 K（取决于溶剂的组分）。关于 $BaZrO_3$ 坩埚，根据报道该材料和 RE-Ba-Cu-O 液体不起反应，在生长晶体时也没有液体蔓延出来和坩埚材料溶解的现象，T_c 的范围在 91 ~ 93 K 之间，而且超导转变宽度仅有 0.1 K，所以被认为非常适合生长 REBCO 晶体。在 SRL-CP 方法中，通常使用 RE_2O_3 坩埚，这样可以把从坩埚材料引起的污染降到最低，由此获得 T_c 超过 90 K 且超导转变宽度相当小的 REBCO 超导单晶体。在生长 Y123 晶体时，Y_2BaCuO_5（Y211）粉末被置于坩埚底部来提供生长所需的 Y 元素，Y_2O_3 坩埚在生长过程中几乎不会溶解到液体中去，通常晶体生长可维持长达一个月的时间，以获得大体积的 REBCO 超导单晶体。使用 RE_2O_3 坩埚的缺点是坩埚壁在高的生长温度下容易成为非均匀形核地点，从而导致液体表面的不干净，比如有粒子悬浮在生长液面上，限制了正常的晶体生长。坩埚壁上的形核可以通过在水平方向上引入温度梯度来克服，这时坩埚壁上的温度较高于液面中心，抑制了 RE123 在坩埚壁上的形核。

4.2 REBCO 晶体化学计量比 123 组分及高超导性能的控制

REBCO（RE = Nd，Sm，Gd，Eu 等）氧化物超导体物理性能和结构特征与材料的组成及制备过程密切相关。从相平衡原理出发，通过对 $REO_{1.5}$-BaO-CuO_x 相图的分析，可发现 REBCO 氧化物超导体制备过程中各种热力学参数和控制化学计量比 RE123 组分的关系。本章将结合 $REO_{1.5}$-BaO-CuO_x 系统的三元相图特征，讨论晶体生长参数中氧分压、溶剂成分（Ba/Cu 原子比）和生长温度对 REBCO 固溶体组分、结构和性能的控制。

（1）Y123 超导体及 RE123（REBCO）家族

稀土元素（RE）中，除了 Ce 和 Pr，其余都能够替代 Y123 中的 Y 元素而不对其超导特性造成破坏。图 13.3-20 总结了稀土元素的离子半径、T_c、RE123 的晶格常数以及包晶温度之间的关系。总体来说，T_c 和 T_p 随着离子半径的增长而升高。然而，在一个特定的点，离子半径的进一步增加导致 T_c 的下降。这是因为 RE 离子很容易取代 Ba。$REBa_2Cu_3O_z$（RE123）极大地吸引了物理学家们的注意，因为具有大磁矩的 RE 元素仍显示出超导性，这与传统的 BCS 理论是相违背的。由于具有近似晶格常数和热膨胀系数的单晶基板适合于外延生长，替代的 RE123 系统为工程师们提供了制备单晶块体和薄膜的机会。同时，具有高包晶反应温度的 RE123 材料是熔融织构生长 HTS 块体材料的理想籽晶。最近，高磁场下（几个特斯拉）极好的 J_c 特性在 Sm123 和 Nd123 系统中被观察到。这些结果促进了对 RE123 族的研究，比如由 RE/Ba 替代引起的钉扎机理，及三元相图中的相关系及凝固机制。在对 $REO_{1.5}$-BaO-CuO_z 系统准三元相图的研究中发现，REBCO 氧化物材料可分为 $REBa_2Cu_3O_z$ 化合物（如 YBCO，图 13.3-21a 所示）和 $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ 固溶体（如 NdBCOss 和 SmBCOss，图 13.3-21b 和 c 所示）。YBCO 超导材料非常容易获得精确化学计量比的 123 结构。而后者 NdBCO 和 SmBCO 作为固溶体材料，成分和结构（以及性能）完全取决于晶体生长的热力学参数。

（2）氧分压和 $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ 固溶度的关系

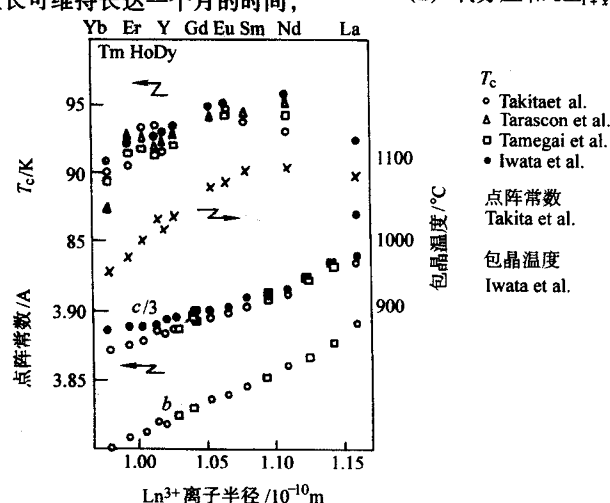


图 13.3-20 在 $REBa_2Cu_3O_z$ 中依赖于 RE^{3+} 离子半径的临界温度 T_c，晶格常数和包晶温度



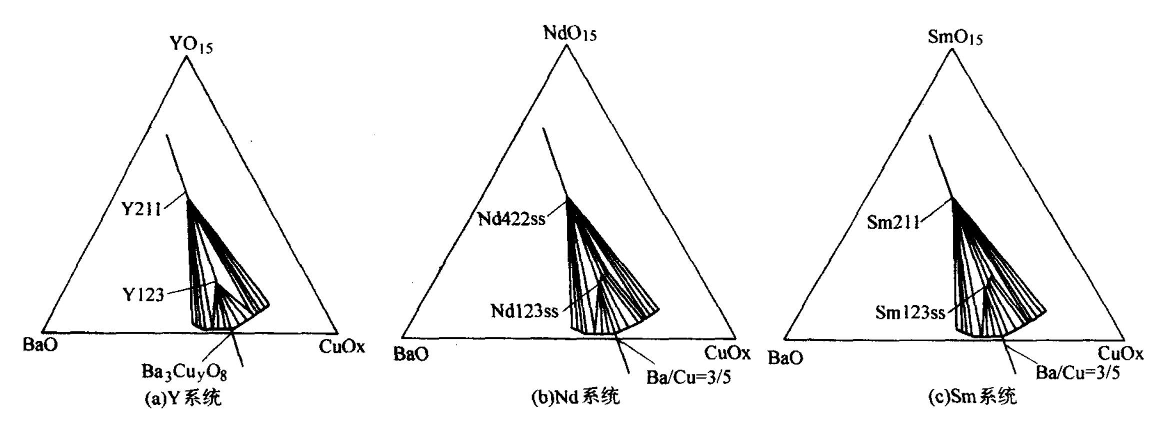
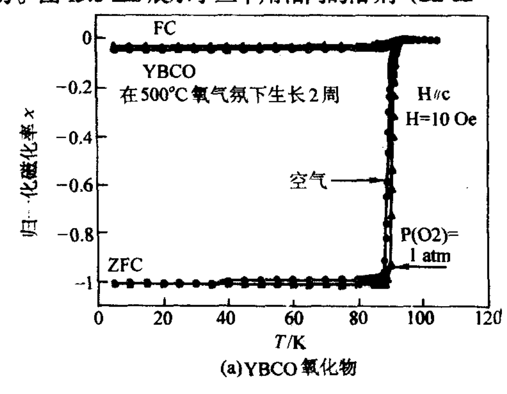


图 13.3-21 $REO_{1.5}$-BaO-CuO_x 系统准三元相图

REBCO氧化物超导体的物理性能和结构特征与材料的组成及制备过程密切相关。从相平衡原理出发，通过对$REO_{1.5}$-BaO-CuO_x相图的分析，可发现REBCO氧化物超导体制备过程中各种热力学参数和控制化学计量比RE123组分的关系。本节将结合$REO_{1.5}$-BaO-CuO_x系统的三元相图特征，讨论晶体生长参数中氧分压对REBCO固溶体组分、结构和性能的控制。

图13.3-22a展示了两个在相同的溶剂（Ba/Cu摩尔比 = 3/5）下生长的YBCO单晶样品的磁化率对温度的函数，两个YBCO样品分别在不同的氧气氛下生长。由图可见，和大气环境条件下生长相比，在氧气氛下生长的YBCO晶体具有几乎相同的92 K超导转变温度。此外，两个样品都有非常窄的转变宽度，表明这些YBCO单晶样品都有十分均匀的化学计量比123组分。图13.3-22b展示了三个用相同的溶剂（Ba/Cu摩尔比 = 3/5）下生长的NdBCO单晶样品的磁化率对温度的函数，三个NdBCO单晶分别在1%、21%和100%的氧气氛下生长。不同于YBCO系统，随着氧分压的增加，这些NdBCO氧化物固溶体材料的超导转变温度降低了，转变范围变宽了。这表明随着氧分压的增加，化学计量比123组分偏离了，导致了超导性能的降低。图13.3-23展示了在不同氧气氛下，固溶体材料$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$的固溶度和温度的函数关系。随着温度的下降，固溶度范围变宽。随着x变化范围从0到1，超导临界转变温度T_c逐渐递减。由图可见，随着氧分压的减小，固溶度x值减小，表明固溶体范围缩小。当氧分压从$p_{O_2} = 0.21 \times 101.325$ kPa下降到0.01×101.325 kPa时，Nd元素的替代极限x可被限制在小于0.05。这就是通常低氧分压生长条件被有效地用于化学计量比Nd123控制，以获得具有高超导性能的晶体材料的原因。



(b)NdBCO氧化物

图 13.3-22 不同的氧气氛下生长的REBCO单晶样品的磁化率对温度的函数

图 13.3-23 在不同氧气氛下，固溶体材料$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$的固溶度和温度的函数关系

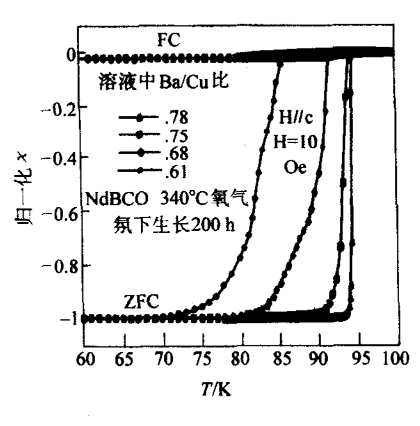
从化学替代角度分析，Nd和Ba具有非常相近的离子尺寸，在晶体生长过程中Nd离子很易替代Ba位。REBCO晶体生长时，气氛、液体和固体中的氧的化学位应相等。因此，随氧分压的降低，液体和所生长的固体材料中氧的浓度也随之降低，使阳离子空位减少，从而抑制RE^{3+}对Ba^{2+}的替代。稀土元素在钡位替代还被普遍地发现在其他REBCO氧化物系统中，如SmBCO、GdBCO和EuBCO。在这些系统中，低氧分压被作为重要的热力学参数，有效地用于控制固溶体成分及超导物理性能。另一方面，由于生长在低氧分压下进行，稀土元素的溶解度大大降低了（如下一节所述），导致了生长速度的下降。此外，通常使用的0.01 atm或更低的氧分压要求设备具有较高的密闭系统。这些都是采用低氧分压生长REBCO超导体的缺点．为了避免低氧分压生长引起的上述问题，熔体组分控制的方法也被广泛地采用。

(3) 熔体组分和$RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$固溶度的关系

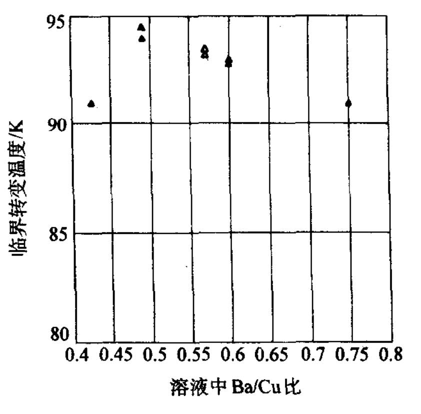
结合热力学相关系研究结果，本节将讨论另一个重要的热力学参数，熔体组分及其对$RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$固溶度



(RE = Nd，Sm，Gd，Eu 等）的影响。作为一种固溶体材料，$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_x$（NdBCOss）晶体的成分对溶剂中的钡铜比值有很强的依赖关系。如图 13.3-24a）所示，在 NdBCOss + 液体的两相共存区域内，富钡的溶剂有利于化学计量比 Nd123 材料的形成；反之则容易导致 Nd 原子在 Ba 位置的替代，形成 Nd123ss 固溶体材料。图 13.3-24a 展示了溶液中钡铜比 Ba/Cu 和 NdBCOss 固溶体超导性能的关系。如图所示，随着 Ba/Cu 比值在液体中的增加，超导临界转变温度 T_c 增加，且超导临界转变宽度变小，反映了 Nd/Ba 在固体中的替代递减的趋势。当 Ba/Cu = 0.75 – 0.78 时，T_c > 93 K，在大气环境下可获得 95 K 的 NdBCO 超导单晶。类似地，在更宽范围的 Ba/Cu 比溶剂中（Ba/Cu = 0.50 – 0.60）生长单晶体，获得对应 SmBCOss 的 T_c 值大于或等于 93 K（如图 13.3-24b 所示），表明钡位离子对钐离子的替代可以忽略不计。



(a)NdBCOss固溶体



(b)SmBCOss固溶体

图 13.3-24 溶液中钡铜比 Ba/Cu 和大气环境下生长的 REBCOss 固溶体超导临界转变温度 T_c 的关系

从图 13.3-21a 所示的 $YO_{1.5}$-BaO-CuO_x 相图可见，在包晶转变温度发生如下反应：$YBa_2Cu_3O_x$（Y123）→ Y_2BaCuO_5（Y211）+ L。其中，Y123 和相应的高温相 Y211 都是符合化学计量比的化合物。因此，在液相与 Y123 相共存的区间，所有液相成分对应的固相均为 Y123 相化合物。与 Y 系统不同，Nd123ss 和其相应的高温相 $Nd_{4-x}Ba_{2+x}Cu_2O_{10}$（Nd422ss）均为固溶体，如图 13.3-21b 所示。因此，对于不同的液相成分，NdBCOss 固溶体成分是不同的。而 $SmO_{1.5}$-BaO-CuO_x 系统介于上述两者之间，其低温相 Sm123ss 与 Nd123ss 相似，为固溶体。然而其高温相 Sm_2BaCuO_5（Sm211）为具有化学计量比的化合物，这一点与 Y211 相同，如图 13.3-21c 所示。Sm 系统的上述特征在 $SmO_{1.5}$-BaO-CuO_x 相图的研究中得到了进一步的证实。如图 13.3-25 所示，在低温区（Sm 系统，T = 975 ~ 1 030℃；Nd 系统，T = 1 040 ~ 1 060℃），RE/Ba 替代极限量 x 是温度的函数，对于 Sm 和 Nd 系统来说，其替代量都随温度的降低而增加。在高温区（Sm 系统，T = 1 030 ~ 1 060℃；Nd 系统，T = 1 060 – 1 080℃)的情况与此不同，SmBCOss 固溶体的 x 值远小于 NdBCOss 的 x 值。由此可得如下结论：SmBCOss 和 NdBCOss 同样属于固溶体，但在 $SmO_{1.5}$ – BaO – CuO_x 系统中化学计量比 123 成分更具有可控性。上述溶液中钡铜比 Ba/Cu 和 REBCOss 固溶体超导性能关系的实验结果展示了和相图特征的一致性。

进一步，根据在大气气氛下 $SmO_{1.5}$-BaO-CuO_x 系统中 Sm/Ba 替代范围和温度的关系，人们可以预期在更高的氧气氛下，在高温区间内，SmBCOss 固溶体仍然具有较小的固溶范围。在氧气氛下，在 Ba/Cu = 0.50，0.52，0.54 的溶剂中，上海交通大学研制生长了一组 SmBCOss 单晶体，并对其进行物理性能的表征和化学成分的分析。图 13.3-26 展示了在不同钡铜比 Ba/Cu 的溶液中，氧气氛下生长的 SmBCOss 超导临界转变温度。由图可见，氧气氛下生长的 SmBCOss 固溶体超导单晶仍具有很高的超导物理性能。如图所示，随着 Ba/Cu 比值在液体中的增加，SmBCOss 固溶体的超导临界转变温度 T_c 增加了。当 Ba/Cu = 0.54 时，T_c 值高达 95 K，且超导临界转变宽度小于 1 K。在氧气氛下生长 REBCO 高温超导体，95 K是目前报道的最好成绩。在该条件下，晶体生长易获得较大的过饱和度（如下节所述），从而实现较高的生长速度。采用富 Ba 的液体可以有效地抑制 RE 离子对 Ba 位的替代，这是因为在 REBCO 生长过程中液体和固体中 Ba 的化学位应相等。随着液体中 Ba 元素的增加，固体材料中 Ba 的浓度也随之增加，从而抑制了 RE^{3+} 对 Ba^{2+} 的替代。在其他 REBCO 氧化物系统中，如 GdBCO 和 EuBCO，熔体组分均可作为重要的热力学参数，有效地用于控制 $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_x$ 材料的固溶度成分及超导物理性能。

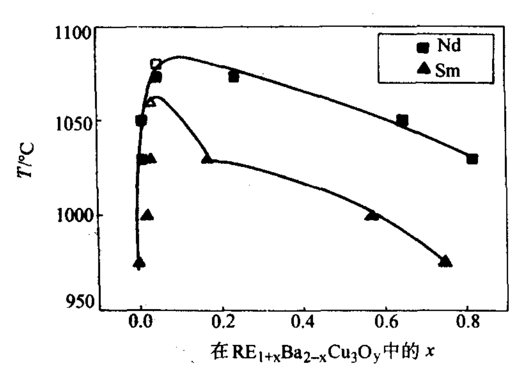


图 13.3-25 NdBCOss 和 SmBCOss 固溶体的固溶区间和温度的关系

4.3 REBCO 晶体生长的大型化

REBCO 高温超导氧化物体系的一个重要特征就是是它的非一致熔融特性，因此，REBCO 晶体必须在钡铜氧溶剂中生长，晶体生长速度极大地依赖于溶质元素的扩散。以 YBCO 系统为例，从 Y 元素在 $Ba_3Cu_5O_x$ 的溶剂中溶解度曲线可见：①在包晶反应温度下，Y 的溶解度低于 0.6%（摩尔分数），远小于它在 YBCO 晶体中的阳离子百分比 16.67%（摩尔分数）；②YBCO 系统中的液相线有很陡的斜率，因此不易获得较高的生长过饱和度。以上两点决定了 YBCO 晶体

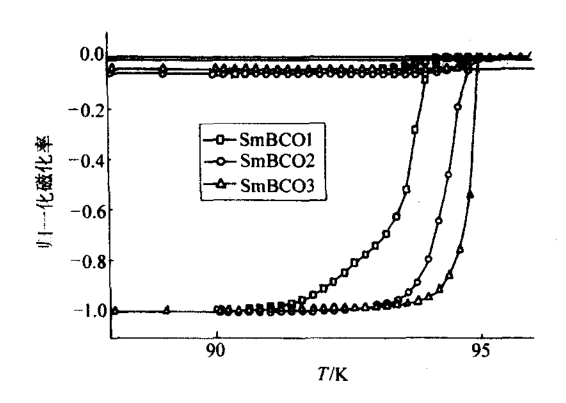


图 13.3-26 在氧气氛下，Ba/Cu = 0.50，0.52，0.54（对应 SmBCO1，2，3）的溶剂中生长的 SmBCOss 固溶体和它们的超导临界转变温度 T_c

的低生长速度。通常在大气环境下，沿 c 轴的生长速度为 1～2 mm/天。由此溶解度曲线的特征形成了生长 REBCO 大晶体的难点。因此，提高生长速度，获得大晶体的关键，就是提高稀土元素在钡铜氧溶剂中的溶解度。

（1）REBCO 相图特征及晶体生长速度

Lee 等通过实验结果与热力学计算相拟合，建立了如图 13.3-27 所示的 Y-Ba-Cu-O 相图。由图可见液态与 Y123 两相平衡的液相线在一个小的温度区间（1 237～1 275 K）内非常陡峭。为了能更精确地研究液相线，Krauns 等在热平衡状态下将 MgO 单晶在几种不同的温度下浸渍入钡与铜的比例为 3∶5 的熔体中，并用（ICP-AES）分析粘留在 MgO 上的熔体，从而得到了液相线中相应的钇成分。该结果被添加在 Lee 的计算相图上（如图 13.3-27 所示）。所计算区域的 Y 的溶解度有着与实验结果相似的趋势，但大约是实验结果的两倍。并且在 Y123 的包晶反应温度附近液相线的斜率不同。这种差异可能是由于计算所选择的热动力学数据存在一定程度的偏离，同时也显示了在极低浓度下精确计算平衡溶解度的困难。Nakamura 等用相似的方法研究了在 1 和 0.02 氧分压力下，在 3BaO-5CuO 熔体中 Y 和 Nd 的液相线，以找出氧分压 p_{O_2} 对相平衡的影响。结果如图 13.2-28 所示，降低氧分压会降低包晶反应温度并增加液相线在 REBCO 包晶反应温度附近的斜率（注意表示 Y 浓度的横轴与图 13.3-27 反向）。

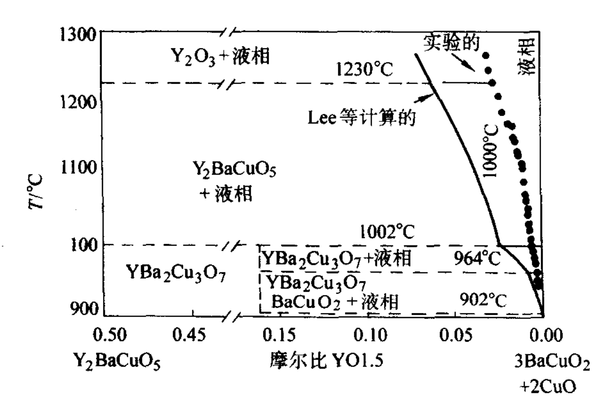
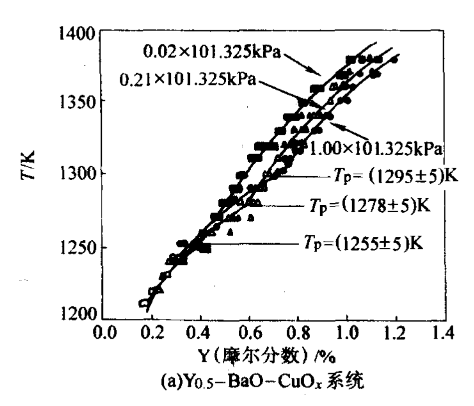


图 13.3-27 在 0.21 摩尔比氧分压下 Y_2O_3-BaO-CuO 体系垂直截面相图的计算结果和实验所得液相线



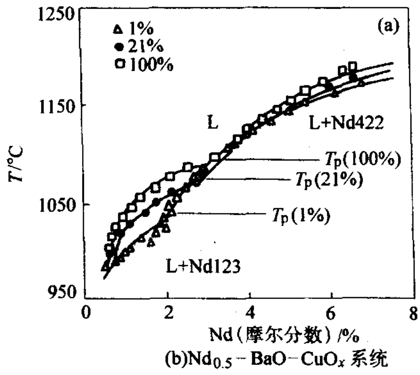


图 13.3-28 REBCO 在不同氧气氛条件下，在 Ba/Cu 比是 3∶4 的溶液中，包晶反应温度附近的 RE 溶解度曲线

从以上 Y-Ba-Cu-O 相图及其对氧分压的依赖性分析可以得到以下四个特性：①Y123 是由 Y211 固体与 Y（缺乏）-BaO-CuO 液体发生包晶反应而形成，因此不能按惯例通过一个简单的 Czochralski 方法来实现；②液相线斜率在 Y123 包晶反应温度附近非常大，即使系统能够提供大的过冷度，也不易得到较大的生长速率；③由于 Y 在 Ba-Cu-O 液体中的浓度非常低，通常使用于非一致熔融体系的自助溶剂方法，不能被用来生长大单晶；④随着氧分压的增加，Y123 包晶反应温度附近的液相线斜率减小，Y 的溶解度增加，形成一个更适于达到高生长速率的环境。

123 结构中大部分稀土元素能用来替代钇。类似于 Y-Ba-Cu-O 系统，这些 RE123 相由高温稳定的 RE211 相和液体间的包晶反应形成。有两个例外：在 Pr-Ba-Cu-O 和 Nd-Ba-CuO 系统中，高温稳定相分别是 $PrBaO_4$（Pr110）和 $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$（Nd422）。图 13.3-29 显示了在一个大气压下，稀土元素 Y，Yb，Dy，Gd，Sm 和 Nd 在 $Ba_3Cu_5O_8$ 熔体中的溶解度曲线。随着稀土元素的原子序数（也就是离子半径）增加，包晶反应温度上升，RE123 与液相平衡的液相线斜率在 T_p 附近下降，RE 的溶解度在 T_p 附近上升。这些变化，与在 Y-Ba-Cu-O 系统中这些因素随着氧分压增加所发生的变化相类似。

（2）生长速率决定因素

以溶质富集液相提拉法实验条件建立物理模型，根据 Cochran 对于溶液流动的分析，并考虑溶液中质量守衡，Yamada 等通过计算，得出了 Y123 单晶体的生长速度。假设不考虑界面的动力学因素，即当界面的 Y 浓度 C_i 等于液面的 Y 浓度 C_L（T_s）时，最大生长速率 R_{max} 为

$$R_{max} = \frac{D\{C_L(T_b) - C_L(T_s)\}}{\delta\{C_{123} - C_L(T_s)\}} \qquad (13.3\text{-}1)$$

式中，R_{max} 为最大生长速率；D 为溶质在溶液中的扩散系数；C_L（T_b）为坩埚底部的平衡浓度；C_L（T_s）为在生长温度下的平衡浓度；C_{123} 为 Y123 相中溶质的浓度。溶液中溶质边界层的厚度 δ 为

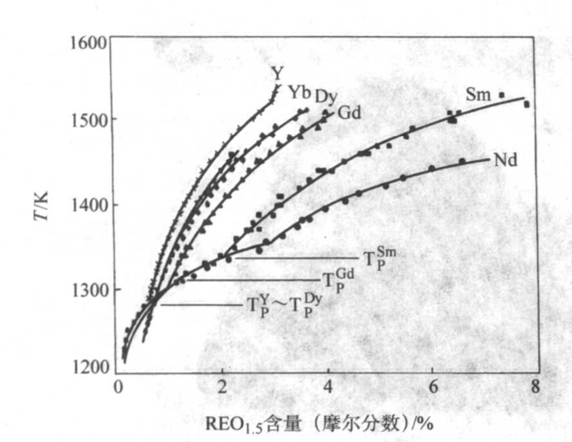


图 13.3-29 在 0.21×101.325 kPa 氧分压下 $Ba_3Cu_5O_8$ 熔体中，REBCO 包晶反应温度附近的 RE 溶解度曲线（RE＝Y，Yb，Dy，Gd，Sm 和 Nd）

$$\delta = 1.6D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} \qquad (13.3\text{-}2)$$

式中，ν 为动力学黏度系数；ω 为晶体旋转的角速度。将式（13.3-2）带人公式（13.3-1）得

$$R_{\max} = \frac{D^{2/3}\omega^{1/2}}{1.6\nu^{1/6}} \frac{\{C_L(T_b) - C_L(T_s)\}}{\{C_{123} - C_L(T_s)\}} \qquad (13.3\text{-}3)$$

假设 Ba-Cu-O 溶液在温度 T_p 附近时，温度与稀土元素浓度之间存在线性关系，C_L（T_b）和 C_L（T_s）分别为

$$C_L(T_b) - C_L(T_p) = \frac{T_b - T_p}{m_L^{211}} \qquad (13.3\text{-}4)$$

$$C_L(T_s) - C_L(T_p) = \frac{T_s - T_p}{m_L^{123}} \qquad (13.3\text{-}5)$$

m_L^{211} 和 m_L^{123} 分别代表了高于和低于包晶转化温度 T_p 时的液相线斜率。将式（13.3-4）和式（13.4-5）代入方程式（13.3-3）可得

$$R_{\max} = \frac{D^{2/3}\omega^{1/2}}{1.6\nu^{1/6}} \frac{\left\{\dfrac{T_b - T_p}{m_L^{211}} + \dfrac{T_p - T_s}{m_L^{123}}\right\}}{\{C_{123} - C_L(T_s)\}} \qquad (13.3\text{-}6)$$

根据式（13.3-6），下列参数将影响单晶体的生长速度。首先，随着 RE 元素在包晶温度 T_p 溶解度 C_L（T_p）的增加，处于溶液表面温度 T_s 下的 RE 元素浓度 C_L（T_s）也相应增加，导致［$C_{123}-C_L$（T_s）］值减小，生长速率增大。第二，当从溶液底部到表面具有正的温度梯度时（$\Delta T = T_b - T_s > 0$），T_p 附近较低的 Y211 和 Y123 液相线斜率（m_L^{211} 和 m_L^{123}）将由于溶液中的对流引起较高的过饱和度，从而提高了晶体的生长速度。第三，在生长过程中采用较高的旋转速度 w 能够有效地降低溶质边界层厚度，见式（13.3-3），同时也提高了生长速度。除此之外，高的生长温度会导致溶液中较高的溶质扩散系数 D 和较低的动力学黏度系数，此时生长速度也相应提高。

（3）高氧分压气氛下的 REBCO 晶体生长

如图 13.3-28a 所示，当氧分压从 0.02×101.325 kPa 增加到 1×101.325 kPa 时，稀土元素 Y 在 $Ba_3Cu_5O_8$ 熔剂中的溶解度从小于 0.5% 提高到 0.6%。此外随着氧分压的增大，液相线斜率也有略微减缓的趋势。根据式（13.3-6），上述两者都有利于生长过饱和度以及生长速度的提高。在另一方面，由溶解度曲线可见，随着氧分压的增大，包晶反应温度从 1 255 K 增加到 1 295 K，这意味着结晶生长必须在更高温度下进行。当温度升高时，溶液的黏度降低了；稀土元素钇在溶液中的扩散系数提高了。上述两者都有利于溶质元素的扩散，从而提高晶体生长的速度。因此，和大气环境条件下生长相比，在氧气氛下生长 YBCO 晶体，生长速度大大提高了。类似地，图 13.2-28b 展示了在不同氧气氛下，稀土元素 Nd 在 $Ba_3Cu_5O_8$ 熔剂中的溶解度曲线，随着氧分压的升高，Nd 在 123 包晶温度下的溶解度升高，液相线斜率减缓。在 1 个标准大气压的氧气氛下，姚忻在日本国际超导研究所生长出高温超导 YBCO 大单晶（1995 年），如图 13.2-30 所示，a-b 面为 20 mm×20 mm，c 轴为 16.5 mm。

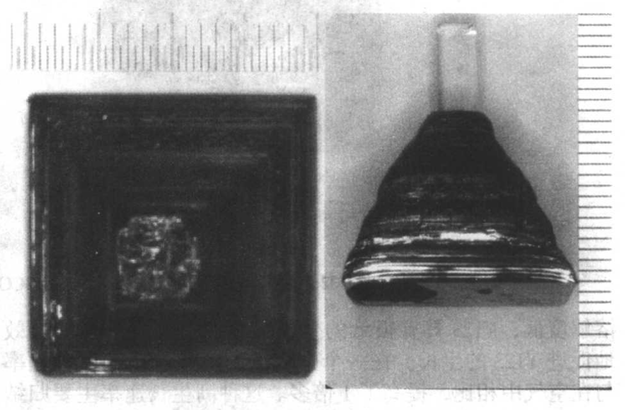


图 13.3-30 在 1×101.325 kPa 的氧气氛下生长的 YBCO 大单晶，a－b 面为 20 mm×200 mm，c 轴为 16.5 mm

（4）高 RE 溶解度的 RE-Ba-Cu-O 溶液及 REBCO 晶体生长

相关系研究表明，不同稀土元素在钡铜氧溶剂中的溶解度差别很大，在包晶反应温度下，对于 $Ba_3Cu_5O_8$ 的溶剂，Sm 和 Nd 的溶解度（摩尔分数）分别为 1.8% 和 3.0%，（如图 13.2-29 所示）。此外，在包晶反应温度附近，Sm 和 Nd 系统中的液相线斜率比 Y 系统中的液相线斜率小。根据式（13.3-6），上述两者都有利于生长过饱和度以及生长速度的提高。在另一方面，由溶解度曲线可见，Sm 和 Nd 系统比 YBCO 有更高的包晶反应温度，这意味着结晶生长必须在更高温度下进行，这有利于溶质元素的扩散和晶体生长速度的提高。选择具有高 Nd 溶解度的 NdBCO 系统，日本国际超导研究所采用了溶液中钡铜比控制法，在大气环境下研制成功高温超导 NdBCO 大单晶（1997 年），如图 13.3-31 所示 a－b 面为 24 mm×24 mm，c 轴为 21 mm。随后，上海交通大学晶体实验室，通过液体成分控制，在大气气氛下研制成功 93 K 的 SmBCO 大单晶（2002 年），如图 13.3-32 所示其 a-b 面为 23 mm × 22 mm，c 轴为 19 mm。c 轴方向的生长速度为 0.13 mm/h，是 YBCO 生长速度的 5～6 倍。



图 13.3-31 在大气环境下生长的大体积 NdBCO 单晶体，a-b 面为 24 mm×24 mm，c 轴为 21 mm

（5）小结

超导特性与 REBCO 系统中 RE 元素的种类及生长条件密切相关。首先，因为在普通的大气中，Y 在 Ba-Cu-O 溶液中的

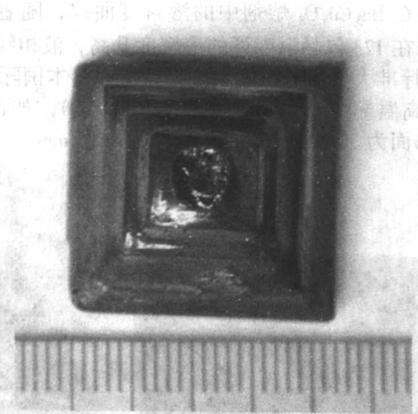




图 13.3-32　大气环境下生长的大体积 SmBCO 单晶体，*a-b* 面为 23 mm×22 mm，*c* 轴为 19 mm

溶解度低，Y123 具有很低的生长速率。提高氧分压能有效地促进 Y123 的生长。在一个大气压的氧分压下，生长速率与在空气中相比，提高了 1 倍多。这种高生长速率主要归结于 Y 在 Ba-Cu-O 溶液中的溶解度上升。使用高氧分压，YBCO 系统的 T_c 不会降低。然而，对于 REBCO 系统中大离子半径的 RE 元素，在高氧分压下 RE 元素可能会进入 Ba 的位置。由此降低了 T_c。其次，相比于其他 REBCO 系统，NdBCO 氧化物具有极高的生长速率。这是因为 Nd 在 Ba-Cu-O 溶液中有着较高的溶解度。溶液中高 Ba/Cu 比或是低的氧分压都可以用来有效地降低 RE/Ba 替代。许多因素能够影响 REBCO的生长速率。但其主要的速率控制因素是 RE 元素在 Ba-Cu-O 溶液中的溶解度。有两个主要方法来增强 RE 元素的溶解度。一种方法是使用高氧分压；另一种是将 Y 部分或全部用在 Ba-Cu-O 溶液中有高溶解度的 RE 元素取代。另外，高的生长温度通常会导致 RE 元素在溶液中的高溶解度，高扩散系数 D 和溶液的低黏性。最终促进了晶体的生长。当考虑到超导性质 T_c 时，应该小心选择 REBCO 系统和生长条件，包括生长气氛和液体组分。综合考虑化学计量比 123 组分的控制和高速生长大晶体两个方面，SmBCO 显然成为最佳的 REBCO 系统。因为 SmBCO 系统具有如下优异的特征：①SmBCO 超导临界转变温度 T_c 和临界电流密度 J_c 优于 YBCO，和 NdBCO 处于同一水平；②Sm 在溶剂中溶解度略低于 Nd，但远高于 Y，因此具有很高的生长速度；③SmBCO 更容易通过液体组分控制得到化学计量比 123 高超导性能的材料。

5　铋系氧化物高温超导体的结构及物性

铋系高温超导体是继 La 系、Y 系高温超导体之后又一个新发现的氧化物高温超导体，同时，这还是发现的第一个不含稀土元素的氧化物高温超导体。铋系氧化物高温超导体的研究起源于 Michel 等在 $Bi_2Sr_2CuO_6$（Bi-2201 相）的化合物中观察到 10 K 左右的超导电性。随后，Maeda 等在 Bi-2201 相中掺入 Ca 以后首次观察到了 T_c 大于 100 K 的超导电性。经证实他们所得到的是 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$（Bi-2212）和 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$（Bi-2223）的混合物，Bi-2223 的 T_c 为110 K，而 Bi-2212 的 T_c 最佳值在 85 K 左右。Maeda 等的工作开创了液氮温度以上温区的超导体的一个新的体系。铋系高温超导体的化学结构式可写为 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$（$n=1, 2, 3$），$n$ 是原胞中 CuO_2 面的层数，n 小于 3 时，样品的最佳 T_c 值与 n 成正比，即 CuO_2 面的层数越多，T_c 值就越大。与其他体系的氧化物高温超导体一样，样品的 T_c 值与其载流子浓度以及氧含量有密切的关系。研究者们对 Bi 系氧化物高温超导体进行了大量的研究工作，这极大地丰富了人们对氧化物高温超导体的认识。以下从几个方面对铋系高温超导体进行介绍。

5.1　铋系高温超导体的制备方法

制备铋系高温超导体的方法有很多，这里主要介绍以下常用的几种。

1）固相反应法　Maeda 等在最初合成 BiSrCaCuO 化合物时所采用的就是固相反应法。在此方法中，首先将化学配比的 Bi_2O_3、$SrCO_3$、$CaCO_3$ 和 CuO 混合后进行研磨，在800～870℃中高温烧结 10 h，冷却后重新研磨，再以 200 MPa 的压力将研磨后的磨粉压结成小块。然后再放入氧气氛中在 870℃的高温下烧结 20 h 左右，最后冷却到室温。有时，为了得到最佳 T_c 值，还把以上所得到的样品在还原性的气氛中退火一定时间。一般说来，以上方法通常所得到的是 Bi-2212 和 Bi-2223 的混合物。高温烧结得到的 Bi-2223 相含量较多，较低的烧结温度将导致 Bi-2212 相含量的增加。通常，为了使 Bi-2223 相更加稳定，会在样品中掺入一定含量的 Pb。

2）柠檬酸盐凝胶法　它是把各金属的硝酸盐溶于柠檬酸以及乙二胺溶液中来制备化合物的一种方法。首先将原子配比的硝酸铋、硝酸锶、硝酸钙和硝酸铜的混合物溶于水中。进行凝胶生成和预分解的过程。然后，将预分解得到的粉末置于空气中，800℃烧结 10 h 后，自然冷却到室温。对在此阶段得到的粉末样品进行研磨，进行与固相反应法相同的步骤，即以 200 MPa 的压力将研磨后的磨粉压结成小块。然后再放入氧气氛中 870℃的高温下烧结 20 h 左右，最后冷却到室温。

利用柠檬酸盐凝胶法制备铋系高温超导体的优点是：产物的颗粒细且均匀，易控制产品质量，适合于批量生产。

3）草酸盐共沉淀法　草酸盐共沉淀法是在各金属的硝酸盐水溶液中，加入草酸作为沉淀剂，再以氢氧化钾或氢氧化钠调整溶液的 pH 值，使之产生各金属的共沉淀物，然后再将该共沉淀物过滤、烧结得到具有超导电性的粉末。

4）薄膜制备法　与上述体材料的制备方法不同，铋系高温超导体还可以通过各种各样的物理或化学的薄膜制备方法来得到。迄今为止，人们已经采用了各种各样的薄膜制备方法制备得到了 Bi 系氧化物高温超导体的薄膜样品。常用的薄膜制备方法有激光沉积法、磁控溅射法、分子束外延法、化学气相沉积法等。由于高温超导体薄膜的制备过程中都要用到较高的氧气氛，所以在半导体工艺中常用的 MBE 法较少用于制备高温超导体薄膜。但对于 Bi 系来说，由于 Bi、Sr、Ca 的蒸气压较高，易于获得各成分的分子束，因此对于 Bi 系薄膜来说，利用 MBE 技术制备其薄膜的研究较



多。在薄膜制备的初期，通常采用成膜后进行热处理的方法。但随着成膜工艺水平的进步，到目前为止，一般都采用原位成膜的方法来制备高温超导体薄膜。一般说来，高质量Bi系薄膜的制备要比Y系薄膜的制备困难。单相Bi系薄膜的获得对生长温度、氧压、靶的组分、生长率十分敏感。它的成相温区不如Y系薄膜那么宽，而只有几度的范围。迄今为止，还很难用原位生长的方法得到纯相的Bi－2223薄膜。和Y系薄膜一样，Bi系薄膜通常采用的基片也有$SrTiO_3$、MgO、YSZ（Y稳定的氧化锆）等。

5.2 铋系高温超导体的结构和元素替代

铋系氧化物超导体在结构上的一个很大的特征是其中存在无公度调制结构（图13.3-33）。由于铋系氧化物超导体的晶体结构中存在无公度调制结构，还存在非理想配比的氧含量、阳离子的无序公布、堆垛层错等本征缺陷，这使得对其结构的准确测定变得比较困难。目前文献报道的Bi系氧化物超导体的结构都是它们的平均结构。从电子衍射图和高分辨电子显微像上可以观察到在铋系化合物原胞的b轴方向存在这种调制结构，它的周期为5 b，该调制结构产生于两个Bi-O层中，两个Bi-O层的间距比较长，大约为0.32 nm，很容易吸收过量O原子。对于这种调制结构的形成机理还尚无定论。由于超结构只产生于Bi-O层中，它对CuO_2面的超导性没有直接影响。

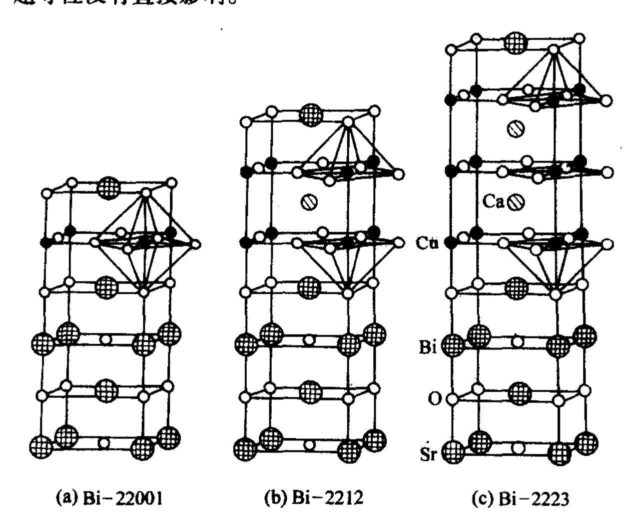


图13.3-33 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}CunO_{2n+4}$的晶体结构示意图

Torardi等用单晶X射线衍射测量得到的超导相Bi-2201的基本结构属正交晶系，a = 0.536 2 nm，b = 0.537 4 nm，c = 2.462 2 nm，空间群为Amaa。在晶胞中，Cu原子与6个O原子形成畸变的八面体配位，Cu-O-Cu的键角大约为174°。但也有人认为Bi-2201具有体心四方结构，其空间群为I4/mmm，相应的点阵常数为$a = b$ = 0.39 nm，c = 2.44 nm。Bordet等测定的Bi-2212结构具有正交晶胞，晶格常数a = 0.540 95 nm，b = 0.542 02 nm，c = 3.092 97 nm，属A2aa空间群。它的结构可看成是Bi－22101中插入一层Ca和一层CuO_2面。这种变化使Bi-2212中的Cu配位由八面体六配位变成四角锥五配位。

在Bi-2212中再插入一个$CaCuO_2$单元，便得到了T_c = 110 K的新超导体Bi-2223。它具有准四角结构，晶格常数$a \approx b$ = 0.38 nm，c = 3.71 nm，空间群I4/mmm。不同于Bi-2201和Bi-2212，Bi-2223中含有两种Cu的位置，即被两个Ca原子层所夹的平面四配位位置以及与Bi-2212中相似的四角锥五配位位置。

铋系化合物的组成是复杂的，结构中常含有过量的Bi并占据Sr和Ca的位置，Sr位置上常有少量缺位，两个Bi-O层之间又会包含过量的O。Bi-2201中CuO_2面上的空穴浓度远远超过了最佳值。Bi-2212中的空穴浓度也高于最佳值。也就是说，无掺杂的Bi-2201和Bi-2212都是过掺杂的，此时样品的T_c并不处于最大值。Bi-2223中的空穴浓度比较接近最佳值。在无化学替代时，铋系化合物CuO_2面上空穴的积累是因为电子从该原子层向Bi-O层的转移，使Bi^{3+}离子部分还原。CuO_2面的数目增加，这种电子转移的趋势增加，但平均每个CuO_2面上的空穴浓度却下降，T_c值随之上升。因此，当Bi-2201中的Sr被La部分替代后，空穴浓度降低，T_c值升至36 K。同样，Bi-2212中的Ca被Y或La部分替代后，空穴浓度降低，T_c值从80 K增加到90 K左右。当Y浓度继续增加时，空穴浓度下降至欠掺杂区，T_c值下降。

通常合成的铋系化合物中，两层Bi-O之间会带有过量氧。这种过量氧会提高材料中的空穴浓度，对超导不利。对Bi-2201和Bi-2223来说，取出过量的氧可以提高T_c。例如，将合成得到的Bi-2212样品在氮气中650℃脱氧，使T_c值提高到了91 K。用氮气、氧气和氢气等还原性气体对Bi-2212进行处理，T_c提高到了96 K。而将Bi-2212样品在高氧压中处理，T_c则从70 K降低到50 K。高氧压处理Bi-2201，材料转变为金属性非超导体。

元素替代：由于高温超导体本身可以看成是在具有反铁磁背景的Mott绝缘体中通过掺杂引入载流子而导致超导的出现，因此人们在超导体中掺入各种价态的元素来替代氧化物超导体的各占据位上的元素，以对其物理性质进行研究。在铋系超导体中，早期最普遍的化学替代是Pb部分替代Bi。它使得铋系化合物的化学结构稳定，更易于合成，超导转变温度可以稳定在105～110 K之间。Pb在Bi位的替代并不影响Bi-2223相的晶体结构，但在Pb掺杂的Bi-2223中，无公度超结构的周期拉长，直至消失。Bi-2212中的Ca原子除可以被其他原子替代外，还可以被萤石型的双阳离子层替代而形成新的结构相（Bi-2222相）。

在铋系超导体中，由于Bi-O层与$Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$单元之间的键长失配，导致Bi-O层中容易出现过量的间隙氧。这种间隙氧使得Bi-O层弯曲，并影响到CuO_2层上各原子的位子和占位，形成复杂的无公度调制结构。但这种调制结构并不影响铋系超导体的超导特性。

对于Bi-2201相，如果取过量氧为0.2，Bi的价态为+3，则CuO_2面上的空穴浓度为0.4，此时处于过掺杂状态。若将Bi-2201相在还原性气氛中退火使氧含量降低或以La、Nd等元素部分替代Ca，形成$Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$固溶体时，其$T_c$值随替代量而变化，在$x$ = 0.3左右，T_c达到最高值；在x < 0.3时，T_c随掺杂量的减少而下降；在x > 0.3时，T_c随掺杂量的增加而下降；在x = 0.7附近，超导电性消失。Tamagai等测量了该体系中载流子浓度随x的变化，他们发现，载流子浓度随Y掺杂量的增加而单调下降，与前面的结果相比，说明不掺杂的Bi-2212处于过掺杂区。

Maeda等人研究了Bi-2212中的Fe、Co、Ni、Zn对Cu位的替代对超导电性的影响。他们发现，和Y-123相中的Zn、Ni替代一样，由于是替代CuO_2面中Cu的位置，所以对超导电性的影响很大，同时，由于Zn本身不带磁矩，它极大地破坏了CuO_2中的反铁磁长程序，这使得Zn替代对超导电性的影响要大于Ni替代对超导电性的影响。

5.3 铋系超导体的超导特性

严格地说来，由于相干长度短、超导转变温度高，强的二维特性导致其涨落大，因此，像常规超导体那样精确地测

定超导特征长度变得比较困难。从文献报道来看，利用各种方法测量得到 Bi-2212 相的相干长度为 $\xi_{ab}=2.7\sim3.9$ nm，$\xi_c=0.045\sim0.16$ nm，伦敦穿透深度为 $\lambda_{ab}\approx260$ nm，$\lambda_c\approx40$ μm。77 K 零场下的临界电流密度为 10^6 A/cm^2 的量级，各向异性常数 $\gamma=\lambda_c/\lambda_{ab}=120$。从这些参数也可以看出，各特征参量的各向异性非常大，要远大于 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 和 $YBa_2Cu_3O_7$ 的各向异性。ξ_c 的值比其两层 CuO_2 平面之间的距离还小，这也表明 Bi-2212 可看成一个准二维超导系统。由于 Bi 系超导体的上临界场很大，并且由于很大的临界涨落，一些常用的测量上临界场的方法有比较大的不确定性，这使得对高温超导体的上临界场的测量是一件十分困难的事。Alexandrov 等利用电阻测量法所测得的 Bi-2212 的上临界场 H_{c2} 为 230 T 左右。Tochihara 等通过测量 Bi-2212 单晶的磁滞曲线得到了其下临界场 $H_{c1,ab}$ (0) ≈0.1 mT，$H_{c1,c}$ (0) ≈ 3.7 mT。

高温超导体虽然具有很高的上临界场，但由于很高的工作温度以及强的涨落，高温超导体磁场下能够以无损耗工作的温度要大大低于临界温度，在各向异性比较大的 Bi 系超导体中尤其如此。对于 Bi 系材料来说，由于沿 c 方向晶胞常数很长，超导相干长度很短，层间耦合很弱，所以磁通处于准二维状态，也就是俗称的蜗旋饼状态，它的钉扎力很弱，相对于 Y 系来说更不容易通过大的超导电流。决定该温度和磁场关系的是所谓的“不可逆线”，在可逆线以上的部分，磁通线不能被钉扎，磁通线处于蜗旋液态，也就是说在此区域电流不能无损耗地通过超导体。只有在不可逆线以下的部分磁通处于蜗旋玻璃态，磁通被钉扎住，此时将容许零电阻的电流通过。为了使 Bi 系材料的不可逆线往上方移动，以提高其承载无损电流的能力以及工作温区和磁场大小，人们尝试了通过离子轰击来人为地引入很强的钉扎中心（柱状缺陷）的方法。

由于其大的各向异性，沿其 100 面的解理极为容易，这使得它被广泛应用于一些对表面平整度和清洁度要求很高的物理实验，如光电导谱、角分辨光电子谱（ARPES）、扫描隧道显微镜（STM），得到了一些对于理解高温超导机理十分重要的实验结果，这也使得它对理解高温超导体的普遍特性起到了十分重要的作用。

高温超导机理一直是人们迫切需要解决的问题。在常规的 BCS 理论中，在临界温度附近，电子通过声子的相互作用而产生一个超导能隙，这导致电子的势能下降和动能的升高。这也就是说超导凝聚能的来源是电子相互作用的势能的下降。为了验证高温超导体中的超导凝聚能是否也来源 BCS 框架下的相互作用势能的降低，Molegraaf 等在最佳掺杂和欠掺杂的 Bi-2212 单晶上进行了远红外光谱测量。他们发现，随着温度的下降，高能部分的频谱权重逐渐转移到低能部分，在 T_c 附近，这种频谱权重的转移偏离常温下的趋势，更多的频谱权重从高能部分转移到低能部分。而这种频谱权重的转移是与电子动能的改变成正比的。定量计算表明，对于最佳掺杂的 Bi-2212 来说，这种频谱权重转移所得到的动能的改变大概在 −1 meV/铜原子，远大于利用比热测量所得到的 0.06 ~ 0.25 meV/铜原子的超导凝聚能。这也就是说，在高温超导体中，与常规超导体不同，超导凝聚能的来源有可能是动能的下降，而不是通常的相互作用势能的下降。

自从人们发现 Zn 和 Ni 对 CuO_2 面内的 Cu 替代的效果以后，高温超导体中的杂质散射一直是一个研究的重要方向。当把杂质引入高温超导体后，尤其是引入到 CuO_2 面的 Cu 位上，杂质将导致高温超导体中的反铁磁背景的破坏，并产生一些局域态。研究这种杂质对超导的破坏的过程可以有助于我们理解高温超导的机理。在这方面，S.H.Pan 等利用 STM 在 Zn 和 Ni 掺杂的 Bi 系超导体上作出了大量重要的工作。他们在 Zn 掺杂的 Bi-2212 单晶上在 Zn 位观察到了准粒子的散色共振，同时，还观察到了杂质原子附近态密度的四重对称性，证实了高温超导波函数的 d 波对称性。他们还对 Ni 掺杂的 Bi-2212 单晶进行了深入研究，发现在 Ni 位有两个具有相反的自旋极化方向的 d 波杂质态。这也就说明 Ni 在材料的超导态还仍然具有磁性。然而 Ni 位的准粒子散射的确是非磁性的。他们发现和 Zn 掺杂不同，Ni 并不局域地破坏超导配对。

6 Tl 系超导体

Tl 系超导体一般是指含有元素铊（Tl）钡（Ba）或锶（Sr）、钙（Ca）和铜（Cu）的氧化物高温超导体。Tl-Ba-Cu-O 中的超导电性最早由 Kondah 等人报道，T_c 约为 19 K，很快 Sheng 和 Herman 报道了 $T_c=90$ K 和 120 K 的 Tl 系超导体。

Tl 系超导体的一般化学式可以写成 $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+1}$，其中 $m=1$ 或 2，$n=1$，2，3，4，5 或 6。如同 Bi 系超导体，通常以 Tlm2n − 1n（如 Tl2212 或 Tl − 2212，Tl1223 或 Tl − 1223）的记号来表示不同的 Tl 系超导体。在常压合成的样品中，一般只有 $n=1$，2，3 和 4 的相。而高压合成或薄膜样品中观察到 $n=5$ 和 6 的相。通常在研究和应用中涉及较多的是 $n=1$，2，3 这三类构的超导体。以上的化学式可认为是理想的化学成分通式。Tl 系超导体中不同的相之间的结构十分相似，各相之间的自由能差别不大，合成条件相近，因此容易出现不同超导相共存和交互生长的情况。

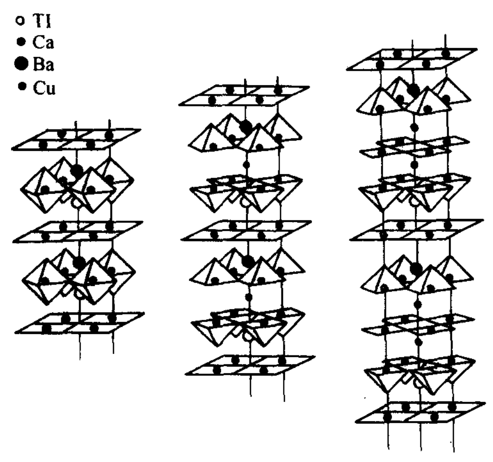
Tl 系超导体的晶体结构均属四方晶系，简单点阵。对于 $m=1$ 的体系（即单层 TlO 面），每个单胞包含一个化学式单位。对于 $m=2$ 的相（即双层 TlO 面），每个单胞包含两个化学式单位。

在 Tl 系超导体中含有一层或多层的 CuO_2 层，CuO_2 层的数目即为 n。当 $n>1$ 时，CuO_2 层之间被 $n-1$ 层 Ca 层分开。在 CuO_2 层的两侧各是一层 BaO 或 SrO 层，然后是 TlO 层。Tl 系超导体的结构由这些层沿 c 方向堆积而成，每一层中的阳离子均相对邻层的阳离子在 ab 面内移动了 1/2，1/2，即每一层中的阳离子位于相邻层中阳离子构成的四方型的中央。因此每一个单胞内必须包含偶数层。这也可以看出为什么上面提及的在 $m=2$ 的 Tl 系超导体中，一个单胞包含两个化学式单位。因为 $m=2$ 相中相邻的 Tl − O 层需错位。

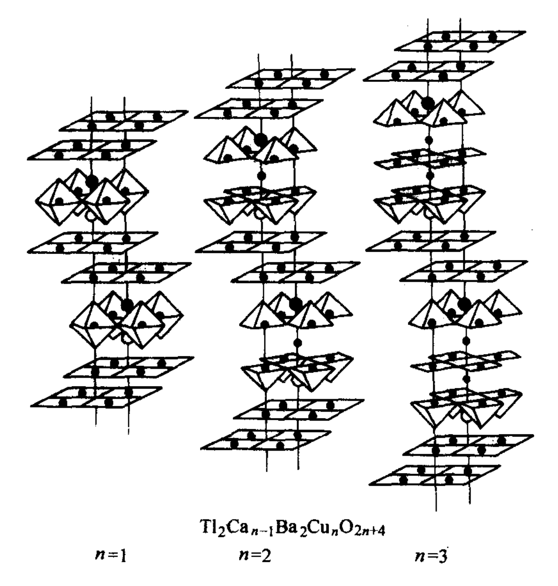
图 13.3-34 是最常见的 Tl 系超导体的结构示意图。结构中，全部阳离子沿四方晶系的 z 轴（0，0，z）和（1/2，1/2，z）交替排列。例如：Tl1223 中的排列顺序为：− Ca − CuO_2 − BaO − TlO − BaO − CuO_2 − 。Tl2212 中离子层的排列顺序为：− Ca − CuO_2 − BaO − TlO − TlO − BaO − CuO2 − Ca − CuO2 − BaO − TlO − TlO − BaO − CuO_2 − ，其前 $c/2$ 内的顺序与后 $c/2$ 内的顺序完全相同，但移动了 1/2，1/2。不同堆积层数的超导相相同的离子沿 z 轴方向的层面间距十分接近，晶体结构在 z 轴方向的周期长度 c 就是组成该晶体的所有离子层面间距的叠加。对于 $m=1$ 系列，$c=3.16n+6.34$ (Å)；对于 $m=2$ 的系列，$c=6.32n+16.66$ (Å)。

与其他高温超导体一样，可以将 Tl 系超导体的晶体结构分成两个基本的结构单元 − 非超导的载流子储存层和超导的导电层。前者为 BaO-TlO（-TlO）-BaO（注：$m=1$ 系列中只有一层 TlO 层，而 $m=2$ 系列中包含有两层 TlO 层），后者为 $Ca_{n-1}Cu_nO_{2n-1}$。结构的测定显示 BaO-TlO 层间距明显地大





$Tl_1Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+3}$


$Tl_2Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+4}$

$n=1$ $n=2$ $n=3$

图 13.3-34 Tl 系超导体的结构示意图

于 Ba^{2+} 和 Tl^{3+} 离子半径之和，而其他离子面的层间距则接近于或小于相应的阳离子半径的和，所以在 BaO-TlO 层间比较容易发生解理。一般情况下，含有双层 TlO 层的 $m=2$ 系列的超导体的晶粒呈云母状的片状结构，显示其较为明显的二维特征。相反，仅有一层 TlO 层的 $m=1$ 系列材料的晶粒更具有各向同性的特征。

Tl 系超导体制备中的的一个主要困难就是高温下 Tl 元素和 Tl 的氧化物的易挥发性。此外对 Tl 所具有的毒性的防护也是样品制备中需要高度注意的问题。通常制备 Tl 系超导体采用：(1) 全封闭；(2) 双温区；(3) 较高气压的方式进行，以有效减少 Tl 的流失。在开放或半开放的环境中合成 Tl 系超导体时，通常会加入过量的 Tl。一般说来，含有双层 CuO_2 面的 Tl 系超导体比含有三层 CuO_2 层的 Tl 系超导体反应动力学要快得多，因此比较容易合成。利用差热分析的方法测量发现对于 $m=2$ 的相，包晶的分解温度随 n 增加而下降。

Tl 系超导体具有较高的超导转变温度。表 13.3-5 是主要超导相的 T_c 值。需要说明的是，由于名义上同一相的超导体，由于原子间的互相替代或氧含量的不同，T_c 可以有所不同。而且对于单层 TlO 面的超导体，文献中报道的 T_c 值的差别更大。

表 13.3-5 不同 Tl 系超导体的超导转变温度

化合物	1201	1212	1223	2201	2212	2223
T_c/K	52	80	120	90	110	125

在 Tl 系超导体中通过改变氧含量，可以改变超导转变温度。氧含量的改变通常以在不同的气氛下退火来实现。多余的氧进入后，以间隙的方式存在于 TlO 面之间。大部分的 Tl 系高温超导相的样品制备出来后大致处于最佳掺杂的范围内，而氧处理对于 T_c 的改变不是太大，一般不能达到完全使其变为欠掺或过掺的非绝缘相。T_c 对于氧含量最为敏感的是 Tl2201 相。在此相中，通常 Cu 多而 Tl 少，Cu^{2+} 对 Tl^{3+} 位的替代造成过掺杂，因此在氧环境下制备的样品呈金属性，但不呈现超导转变。在还原的气氛下退火，T_c 可以提高到约 90 K。氧含量对 T_c 的影响还取决于样品中阳离子的相互替换引起的无序。例如，在 Tl2212 中会存在 Tl 位被 Ca 和 Cu 占据，而 Ca 位又被 Tl 占据的情况。

单层 TlO 和双层 TlO 面的 Tl 系超导体的一个重要差别在于其物理性质的各向异性差别很大。由于超导主要集中在 CuO_2 层中，而 TlO 层是非超导的绝缘层，沿着 c 方向超导的 CuO_2 层之间是通过类似 Josephson 耦合的方式超导连接起来的。由于超导 CuO_2 层之间的耦合强度与中间的非超导层的厚度密切相关，因此很容易就可知具有单层 TlO 面的超导体的各向异性要比双层 TlO 面超导体的各向异性小。各向异性的具体量化可以从电阻、上临界磁场或穿透深度的各向异性值中体现出来。

在这两个系统中各向异性的差别在磁通钉扎和临界电流性质上有着很明显的反应，并且直接与应用有关。在各向异性的的高温超导体如 Tl2212、Tl2223 以及 Bi2223 中，由于层间的耦合弱，因此在超导态磁场产生的磁通线，不是像传统超导体中那样贯串整个样品，而是形成所谓的“涡旋饼”(vortex pancakes)。即由于在非超导的层区，如 TlO 层内，磁通线周围的超流电流很弱，不能有效地约束磁通内的磁场，使得磁通线变成一串磁通涡旋饼。在高温和强磁场下这些涡旋饼可能分开，而不再关联在一起，这时它们不宜被钉扎住。当有外电流时，在洛伦兹力的作用下运动而造成能量损耗。而对于各向异性小的高温超导体如 Tl1223，YBCO，层间耦合强，磁通线不同层之间部分不宜分开，因此更容易被钉扎住。从这个角度看，具有单层 TlO 面的 Tl 系超导体如 Tl1223，在制备强电应用的超导电缆等方面显得更有优势。

Tl 系超导体作为实用超导材料主要在两个方面：一是用于超导微波器件的薄膜材料；二是作为超导带材。前者主要是用 Tl2212 相。该相的超导转变温度约为 105K。由于 Tl 的易挥发性，通常采用先制备非晶化的前驱薄膜，再在 Tl 气氛中退火处理，形成 Tl2212 相。先驱膜可用 Tl2212 靶通过磁控溅射或激光沉积的方式制备而得，也可利用存 Ba:Ca:Cu=2:1:2 配比的氧化物混合物靶材制备得到。利用原位生长的方法也可以得到高质量的 Tl2212 薄膜，但生长工艺的控制要困难一些。高质量的外延生长的 c 取向的薄膜，其超导转变温度一般约为 105 K，77 K 和零磁场下的临界电流密度超过 10^6 A/cm^2（典型值为 $2\times10^6\sim3\times10^6$ A/cm^2），微波表面电阻 R_s（77 K，10 GHz）优于 0.5 mΩ。Tl2212 薄膜已经在商品的超导微波滤波器中应用。美国 STI 公司采用在 MgO 基片上通过过渡层生长 Tl2212 薄膜来制备用于移动通信用的超导滤波器。

除了 Tl2212 薄膜之外，其他 Tl 系超导相大多也可以通过两步法的方式制备出来。

在实用的带材方面，在制备 Tl1223 体系的带材方面进行了很多研究。之所以选用 Tl1223 作为超导材料，如前所述，

主要是因为其相比于 Tl2223 和 Bi2223 等材料具有更小的电磁各向异性。这样在高温强磁场下的临界电流行为要优越得多。采用银管包套的方法，已经制备出了 Tl1223 超导带材。但是临界电流密度较低，在 $10^4\ A/cm^2$ 的量级，比铋系的 Bi2223 材料做成的带材低很多。导致 Tl1223 带材临界电流低的主要原因是其中晶粒的取向排列不够好。Bi2223 的晶粒呈云母样的片状，在用 PIT 制备带材的过程中，轧滚的过程使得晶粒基本按 c 取向的方式排列，这样电流基本沿超导 CuO_2 面所在的 ab 面流，临界电流大。Tl1223 中，由于晶粒基本呈各向同性的块状，不能通过轧滚压的方法使其取向排列，电流会流经 c 方向或经过大角晶界形成弱连接。这些都导致临界电流的大幅减小，而且也很容易被磁场压制。

对于基础研究，单晶样品是最理想的。在 Tl 系超导体中 Tl2201 的单晶样品可以较容易地通过助熔剂的方法生长出，尺度在毫米量级，一般呈云母状的片状。其他相如 Tl2212 和 Tl1223 也都可通过助溶剂方法生长，但比较困难。

7 汞系超导体的合成、结构和基本性质

1986 年，高温超导电性在铜氧化物超导体 La-Ba-Cu-O 体系发现以后，许多不同体系的铜氧化物超导体相继被合成。汞（Hg）系超导体就是其中之一。无一例外，在这些铜氧化物超导体晶体结构中：超导的 CuO_2 面是被非超导的结构单元分隔开。这些结构与钙钛矿（$CaTiO_3$）结构密切相关，如共顶点八面体、四方锥、四方平面及链等结构。所有这些化合物都是由类似的结构单元（building block）组成，因此铜氧化合物通常以它们的共同结构特征来分类。在这里只介绍铜氧化物超导体的理想结构，不讨论结构的细节，如八面体的倾斜（tilting）和 CuO_2 面的弯曲（buckling），以及缺陷和无序原子的位置。

总的来说，铜氧化物超导体结构是由导电的铜氧结构单元和非导电的结构单元在空间相互交替排列组成。根据这些结构单元在结构中的位置和作用，可以用四个指数来表示不同的结构。这四个指数能反映出其在结构中的位置和作用，以表示和区别不同的结构。第一个数表示在相邻导电单元之间的绝缘层数，这些金属－氧层中的阳离子通常是重金属原子，如 Hg、Tl、Pb 或 Bi 等。第二个数表示的是 Cu－O 四方锥顶点氧所处的层数，其作为导电结构单元间隔层。不同结构的间隔数总是 2，这个间隔层总是以岩盐结构排列，它的金属原子是 Ba、Sr 或 La。第三个数是在导电单元中分隔相邻 CuO_2 面的层数。这些分隔层中的金属原子通常是 Ca、Sr 或稀土元素。第四个数是导电单元中 CuO_2 面的层数。这样每个不同的结构的四个指数就被确定。如超导体 $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ 表示为 Hg-1212，这四个指数 1212 表示每个导电单元有一个绝缘的 HgO 层，两个 BaO 的间隔层，一个分隔的 Ca 层和两个导电的 CuO_2 面。

到目前为止，报道的 Hg 系化合物超导体的结构主要有如下几种：Hg-1201，Hg-1212，Hg-1223，Hg-1234，Hg-1245，Hg-1256 及 Hg-2212 和 Hg-2223。下面分别介绍它们的合成、结构、超导电性、氧含量及压力对超导电性的影响。

7.1 汞系超导材料的合成和稳定性

（1）Hg-12（$n-1$）n 的合成

合成纯的乃至近乎纯的 Hg-12（$n-1$）n 相非常具有挑战性。首先，HBCCO 体系中化学成分非常复杂；其次，也是众所周知的一个问题就是 Hg 系组成部分具有较强的毒性和蒸气压低。常规固相反应法：为了避免 Hg 在反应过程中由于挥发所造成的大量流失，通常使用以下两种方法。

1）高压合成法　通过增大反应体系的压力，可以减少反应原料中 HgO 的分解，从而避免 Hg 的流失。同样是由于高压的原因，会使反应第一步生成的 $CaHgO_2$ 的稳定性下降，而有利于最终产物的生成。

2）密封合成法　同样为了防止反应中 Hg 的流失，还可以用 Au、Ag、Pt 等的金属箔膜将反应的原料包裹起来。由于金箔在反应温度下不融化和具有较高的稳定性，成为了大家最常用的选择。然后再将包好的反应物放入一个密闭的铁制容器中，进行加热反应。

但是，高压反应法不适合用来制备大量的样品。密封合成法更加适合于合成 Hg 系高温超导材料。这里给出了一种在密封的体系内，用较短的退火时间和合适的退火温度合成高纯度、高密度的 Hg-12（$n-1$）n 相的超导化合物的合成方法，这种烧结方法有效地避免了 Hg 的流失。这种混合物的固相反应合成有以下两种方法。

1）首先由高纯度的硝酸盐 $Ba(NO_3)_2$、$Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$、和 $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ 按前驱物 $Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ 的化学计量比混合，先在 600℃条件下，空气中煅烧 12 h，再在 925℃条件下 O_2 中烧 72 h，此间需要反复研磨。然后加入适当的 HgO 后，进行制备。

2）以金属氧化物 HgO（99%）、BaO（99%）、CaO（99%）和 CuO（99%）作为原料。其中 BaO、CaO 是由高纯度（>99.5%）的 $CaCO_3$ 和 $BaCO_3$ 在 950～1 000℃下真空炉中煅烧 6～24 h 制得的。这些金属氧化物按 Hg-12（$n-1$）n 相的组分充分混合。为了防止和空气中的 CO_2 反应，混合物要在干燥箱中压成长方形的片，每一个片都用银箔包起来放入石英管中在 715～725℃加热 3～4 min，彻底研磨，压片，反复四次。在最后一次压片后，用银箔包好样品，装入石英管，抽到 1.33 Pa。然后在 750℃烧结 1～10 h，取出后在 3 min之内迅速降到室温。随后可以在 300℃下氧气或氩气中退火。

常规的固相反应：把 BaO_2 与 CuO 混合，于氧气中 930℃烧结，得到前驱物 $Ba_2CuO_{3+\delta}$。得到的前驱物 $Ba_2CuO_{3+\delta}$ 与黄色的 HgO 研磨，置于硅管，抽真空，再密封到钢制容器中，所有的这些步骤都在干燥箱中进行。因此，固相反应方法必须的一个条件就是在一个密封的环境中进行合成，这就使得测试其反应动力学变得非常困难。常压条件下的可控气/固反应技术（CSVR）可用来获得较纯的样品。由于 HgO 具有较低的分解温度（约为 500℃）（$2HgO \rightarrow 2Hg + O_2$），Hg 可产生高蒸气压，Hg 与其他金属的高的反应活性，并且前驱物 $Ba_2CuO_{3+\delta}$ 在空气中与 H_2O 和 CO_2 有高反应活性以及极易在 550℃成 $CaHgO_2$ 的相，而这个温度远低于 Hg－12（$n-1$）n 相的成相温度。这些特性都可在气/固反应中充分利用。可控气/固反应技术（CSVR）主要有 4 个步骤：①合成前驱物 $BaCa_{n-1}Cu_nO_x$；②Hg 蒸气压释放的控制；③形成 Hg－12（$n-1$）n 相；④对 Hg－12（$n-1$）n 相进行退火。

① 前驱物的制备　三种不同的起始材料按 Ba：Ca：Cu＝1：（n－1）：n 的比例混合（a）：$BaCO_3$，CaO，CuO；（b）：BaO_2，CaO，CuO；（c）：$Ba(NO_3)_2$，$Ca(NO_3)4H_2O$，$Cu(NO_3)_3H_2O$。对 a 和 b 而言，按 Ba：Ca：Cu＝1：（$n-1$）：n 的起始组分充分混合，研磨，在 2 000 个大气压下压片，于 900℃氧气中烧结 24～48 h。此过程一般重复 2～3 次以使混合均匀。对 c 而言，由于硝酸盐易溶于水，按理想的阳离子比例配比，溶解在去离子水中以得到分子水平上的均匀混合。然后干燥，得到的粉末置于 Al_2O_3 坩埚中缓慢加热至所有硝酸盐都分解。得到的黑色粉末压片，在流动氧中 900℃煅烧 24～48 h 既得到前驱物 $Ba_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_{2n+1}$。

② Hg 蒸气压的控制　Hg-12（$n-1$）n 相合成过程中最



关键的一个问题是体系是来自于一个固态（HgO）/固态（前驱）扩散还是一个气态（Hg）/固态（前驱）反应。把一块已经成相的Hg-1212片置于前驱物 $Ba_2CaCu_2O_{5+\delta}$ 旁边，封于石英管中，在800℃保持5 h，会发现前驱物很大一部分都变成了超导的Hg-1212相，表明在低于800℃的温度下，HgO分解成Hg和 O_2，然后再与前驱物重组，形成Hg-1212相。因此，这实际上是一个气/固反应过程而不是固/固扩散过程。进一步，缓慢释放Hg蒸气有利于Hg-1212相形成而抑制 $CaHgO_2$ 相的形成。因此，可以利用Hg的化合物作为Hg源，控制Hg的释放及其蒸气压来代替Hg或者HgO作为Hg源。这种Hg源可以是夯实的已经成相的Hg-12（$n-1$）n 或者是Hg-Ba-Ca-Cu-O体系中Hg：Ba：Ca：Cu并不是1：2：（$n-1$）：n 的化合物。用上述方法可以有效地得到Hg-12（$n-1$）n相。

③ Hg-12（$n-1$）n 相形成　反应物和前驱反应物密封在石英管中，再密封于不锈钢管中以160℃/h的速率缓慢加热至800～860℃，并在此温度保持5 h，缓慢冷至室温。结果显示Hg-1201在800℃成相，Hg-1212在800～820℃成相，Hg-1223在840～860℃成相。值得注意的是不同体系的成相温度依赖于Hg蒸气压。举例来说，在Hg蒸气压较低时，只有Hg-1201在800℃成相而Hg-1212 Hg-1223则不成相。

④ Hg-12（$n-1$）n 的退火处理　在流动氧中处理1～90 h，温度范围为100～300℃。退火过程明显地影响 T_c，但对结构基本没影响。

对刚合成状态的Hg-1201，其零电阻温度约为90 K，而对氧处理的Hg-1212，－1223其零电阻温度分别为125 K和134 K。因此。刚合成状态的Hg-1201为过掺杂样品，而其他两个为欠掺杂样品。

总的来说，合成Hg-12（$n-1$）n 的相并不一定需要高压条件，相反的，常压条件下反能合成较好的相。合成方式如上所述固态反应法和可控气-固反应技术。其中固相反应法可先合成前驱物或者直接配比。而可控气-固反应方法则必须先合成前驱物。而它们的前驱物的合成则大同小异。

Hg-1201的单晶生长，按Ba：Cu＝2∶1的名义组分取 $Ba(NO_3)_2$ 和CuO，充分研磨后，920℃氧气中退火12 h。再加入适量黄色HgO，研磨均匀。整个过程中尽量避免接触水分和 CO_2。然后将粉末放入 Al_2O_3 坩埚，然后再密封到硅管中，抽真空。按图13.3-35的过程生长单晶。

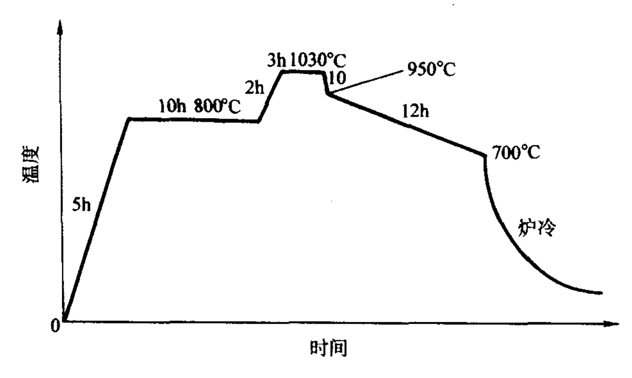


图13.3-35　Hg－1201单晶生长的热过程示意图

除少量的Hg析出外，几乎可以得到单相的黑色片状单晶（500 μm×500 μm×30 μm）这种方法合成的单晶 T_c（onset）可以达到95～96 K。由于掺杂对［HgO_δ］层的稳定，有利于结构的形成。Bi和Cu的掺杂均可起到对［HgO_δ］层的稳定，因此 Bi_2O_3 和CuO作助熔剂进行 $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ 的晶体生长时，在［HgO_δ］层有少许的Bi或Cu掺入。

（2）（Hg，Pb）Sr_2（Ln，Ce）$_2Cu_2O_z$ 的合成

（Hg，Pb）Sr_2（Ln，Ce）$_2Cu_2O_z$（Hg-1222）体系的合成：首先，用柠檬酸盐凝胶过程合成名义组分为 Sr_2（Ln，Ce）$_2Cu_2O_z$ 前驱物。把化学计量的柠檬酸盐以及等量的柠檬酸溶解于蒸馏水。使总的金属离子浓度为0.5 mol/L。缓慢加入乙二胺到溶液中，不断搅拌直到溶液从蓝色变成深紫色，此时溶液的pH值约为6。加热并搅拌溶液直到形成黏性的紫色凝胶。然后在200℃分解。分解得到的产物在500℃加热以去除有机的成分。得到的粉末压片，在850℃流动氧中煅烧使碳酸盐分解。最后，Sr_2（Ln，Ce）$_2Cu_2O_z$ 前驱物就得到了。第二步，前驱物 Sr_2（Ln，Ce）$_2Cu_2O_z$ 以及近乎等量的PbO和HgO充分混合压片。密封在石英管中，缓慢加热至920℃，保持此温度10 h缓慢冷却到室温。刚合成状态的样品在流动氧或者10×101.325 kPa的氧压中400℃退火来调节载流子浓度。

（$Hg_{0.5}Pb_{0.5}$）Sr_2（$Gd_{1.5}Ce_{0.5}$）$_2Cu_2O_z$ 在流动氧中退火样品具有半导体行为，其电阻率仅仅观察到出现在28 K的下降。氧压增加到10×101.325 kPa，超到转变开始的温度上升到38 K，但是转变宽度很宽。

（3）Hg-22（$n-1$）n 体系的合成

此体系一般要借助高压仪器，可用前驱物方法，也可把参加反应的氧化物直接混合而合成。单层Hg系化合物中的 CuO_2 面是平的（flat）。而双层Hg系化合物中的 CuO_2 面是弯曲（buckling）。

$Hg_2Ba_2YCu_2O_8$（Hg-2212）体系：通常需要借助高压仪器合成，把参加反应的粉末直接混合，用金箔紧紧包裹，置于高压仪器中，1 050℃烧结。要注意的是反应是在惰性气氛下，密闭的腔体中进行。这样，样品的平均组分在高压-高温处理下才不会改变，尤其是氧含量。首先，合成前驱物 $Ba_2YCu_2O_z$，用 Y_2O_3、CuO和 BaO_2 在850℃的流动氧中烧结24 h，淬火至室温。加入化学计量的HgO，然后用金箔包裹，在高温-高压下烧结。比如在920℃，18 GPa下烧结2 h。

如前所述还可以用前驱物方法制备 $Hg_2Ba_2YCu_2O_8$。BaO、Y_2O_3 和CuO按 $Ba_2YCu_2O_y$ 化学计量配比，在流动氧中835℃烧结24 h，然后研磨，加入适量的HgO，封于金箔中，密封，在4 GPa的高压，1 000℃的高温下反应2 h。

$Hg_2Ba_2YCu_2O_8$ 本身为绝缘体，只有当三价的 Y^{3+} 被二价的 Ca^{2+} 部分取代时才显示超导电性。$Hg_2Ba_2Y_{1-x}Ca_xCu_2O_8$ 随着Ca含量从0.15增加到0.40，超导转变温度从40 K（约0.15）升高到70 K（约0.40）。

$Hg_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$（Hg-2223）体系和 $Hg_2Ba_2Ca_3Cu_4O_y$（Hg-2234）体系：此体系一般要借助高压仪器用高纯的 $BaCO_3$，$CaCO_3$ 和CuO混合制备名义组分为 $Ba_2Ca_2Cu_3O_y$ 的前驱物。混合物在920℃的流动氧中烧一个月，其间研磨数次。HgO，CaO，CuO按名义组分 $Hg_2Ba_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ 加入到前驱物中，粉末在1 000℃，5 GPa下热处理1～8 h。进一步将一些合成的样品在300℃的流动 Ar_2 中退火12 h以改变氧含量。当Tl掺入此体系中 $Hg_{2-x}Tl_xBa_2Ca_2Cu_3O$，超导转变温度随Tl含量的增加而升高，从 $x=0.3$ 的45 K增加到 $x=0.6$ 的81 K。

（4）汞系超导体的热稳定性

由于HgO和最后产物在合成过程中很容易分解，所以要制备纯相的Hg1223是比较困难的。所以研究反应物与产物的稳定区域，Hg的分压和产物氧含量等条件对产物稳定性的影响是十分必要的。

表13.3-6是表示反应时间和Hg1201成相的关系，当反应时间为30 min时，没有得到纯相，是由于反应不完全；当反应在60～90 min之间，是比较合适的反应时间，所得是纯



相的 Hg1201；当反应时间为 150 min 时，出现了 $Ba_2CuO_{3+\delta}$ 的杂相；且 Hg 的含量有稍微的减少，很有可能是由于产物加热时间过长，产物分解的 Hg 挥发所致。而对于 Hg1223，反应时间对 Hg1223 成相基本无影响，只要按化学计量配制样品，在 660℃烧结 24 h 以上，即可以成纯相。通过 SEM 观察，没有其他杂相出现。

表 13.3-6 Hg1201 的烧结条件与产物组分

烧结条件		产物组分		
T/℃	t/min	Hg	Ba	Cu
800	30	0.93	2.03	1.40
800	60	0.93	2.04	1.03①
800	90	0.92	2.05	1.03①
800	150	0.91	2.06	1.03

注：起始材料配比组分为：Hg:Ba:Cu = 1.05:2.00:1.00。
① 纯的 Hg1201 相形成。

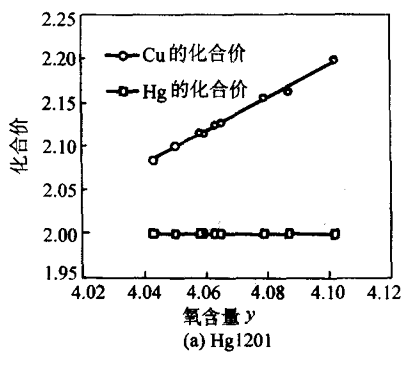
图 13.3-36 表示在 Hg1201 和 Hg1223 中 Cu 和 Hg 的化合价和氧含量的关系。Hg 的化合价始终为 +2，其中的氧含量是通过化合价守恒的方法计算出来的。

图 13.3-37 是 Hg1223 样品的热重曲线，其中样品的氧含量通过碘量法测定。从图中可以看出当温度缓慢的上升超过 404℃，即进入（Ⅱ）这个相的时候，会有一个突然的失重过程，而且通过实验可知这个过程是不可逆的。从以上的说明可以看出在 0.2 个大气压的 O_2 压下，Hg1223 的分解温度是 406℃左右。通过 X 射线衍射分析表明：在分解后的相中发现了 CaO 和 $Ba_2Cu_3O_{5+\delta}$。

在对 Hg1201 相的分析过程中也是一个类似的情况。在对其分解产物的分析中发现确实有 $Ba_2CuO_{3+\delta}$。Hg1223 和 Hg1201 相分解反应的化学方程式如下：

$$2HgBa_2CuO_y = 2Hg + (y-3-\delta)\ O_2 + 2Ba_2CuO_{3+\delta} \quad (13.3\text{-}7)$$

$$2HgBa_2Ca_2Cu_3O_y = 2Hg + (y-7-\delta')\ O_2 + 2Ba_2Cu_3O_{5+\delta'} + 4CaO \quad (13.3\text{-}8)$$



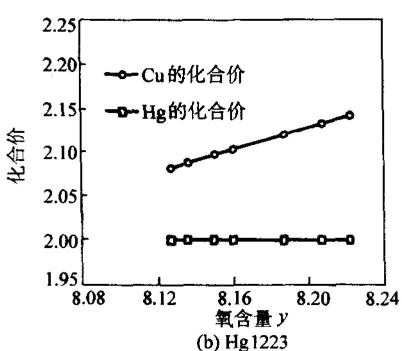


图 13.3-36 Hg 和 Cu 的化合价随氧含量的变化示意图

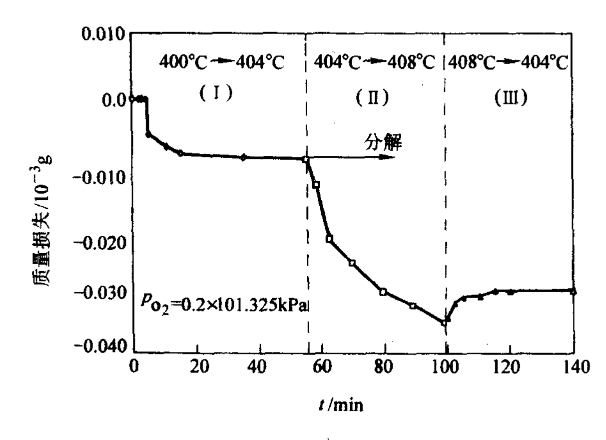


图 13.3-37 Hg1223 相随温度及时间改变示意图

在 404℃以下没有发生分解（相Ⅰ），但是在大约 404℃时开始分解（相Ⅱ）。继续降低温度会使得质量的流失少部分恢复

在方程（13.3-7）中，y 的值计算得 4.04，在方程（13.3-8）中 y 的值为 8.12。通过碘量法的分析，以上两式中 $\delta = 0.05$ 和 $\delta' = 0.12$。

图 13.3-38 给出的是氧气分压和 Hg 系化合物的分解温度的关系，从图中可以看出 $\lg p_{O_2}$ 和 $1/T$ 有着良好的线形关系，以 Hg1201 和 Hg1223 为例

$$\lg p_{O_2}(\text{Hg1201}) = \frac{-1.31 \times 10^4}{T} + 20.1 \quad (13.3\text{-}9)$$

$$\lg p_{O_2}(\text{Hg1223}) = \frac{-1.32 \times 10^4}{T} + 18.9 \quad (13.3\text{-}10)$$

在图 13.3-38 中可以很明显的看出 HgO、Hg1201、Hg1212、Hg1223 的热稳定性是依次增加的。值得注意的是，图中的四条曲线是平行的，这就意味着这四个反应的 ΔH_0 是相同的，这一点在前面化学反应方程式中也得到了体现。

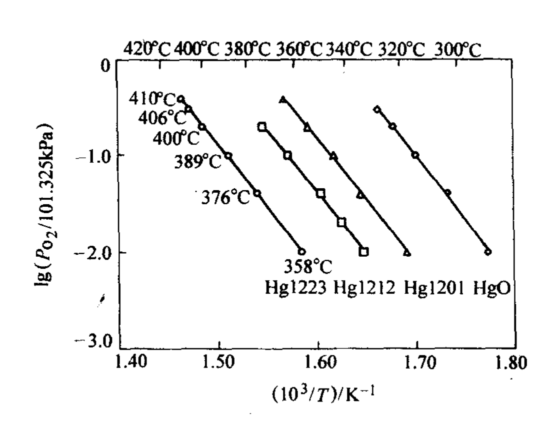


图 13.3-38 Hg 及 $HgBa_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ （$n = 1-3$）分解的 van' t Hoff 图

为了研究氧含量变化对样品的影响，在 300℃条件下，改变退火时氧气的分压从（0.01～1）×101.325 kPa，然后在液氮中淬火。再对样品的氧含量进行测量。图 13.3-39 和图 13.3-40 分别显示的是 Hg-1201 和 Hg1223 相不同退火温度和氧气分压下，样品氧含量的变化。其中实心的黑方块表示的是产物分解反应的平衡温度。

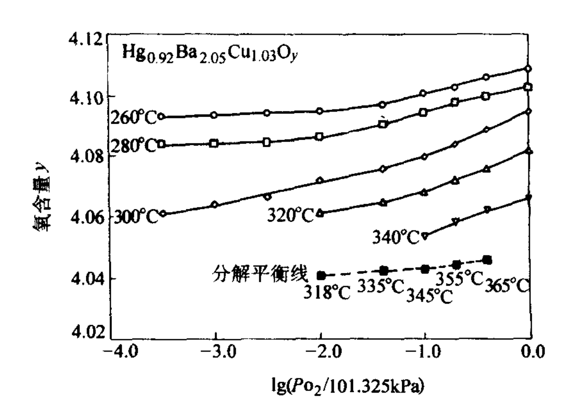


图 13.3-39 Hg-1201 氧的非化学计量与氧分压及温度关系图
实心方块代表分解平衡的条件

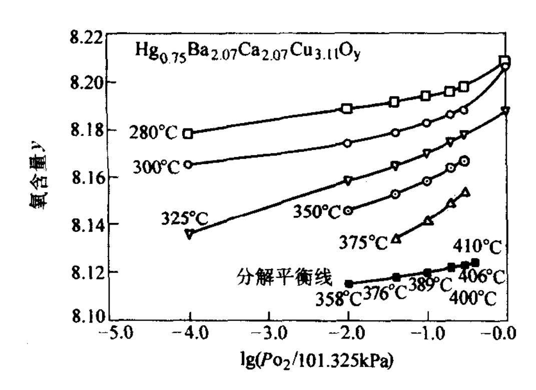


图 13.3-40 Hg-1223 氧的非化学计量与氧偏压及温度关系图
实心方块代表分解平衡的条件

7.2 汞系超导材料的结构

汞系高温超导铜氧化物 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)+\delta}$ [Hg-12 ($n-1$) n] 体系是至今为止具有最高超导温度的材料。其结构如图 13.3-41 所示。1993 年 Putilind 等首先发现了 $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ ($n=1$)，它是由以下的层状单元顺序堆栈而成：

$$\cdots[(BaO)_C\ (HgO_\delta)_O\ (BaO)_C\ (CuO_2)\ O]\ (BaO)_C\cdots$$

其中下标 C 和 O 分别表示阳离子是处于一层中心和原点。当 n 每增加 1 时，只是在 CuO_2 平面与 BaO 层之间插入一个 $CaCuO_2$ 的结构单元，基本结构仍然极为相似，注意在 Ca 离子层没有氧原子。其层层堆栈可以写成

$$\cdots[(BaO)_C\ (HgO_\delta)_O\ (BaO)_C\ (CuO_2)_O\ \{(n-1)\ (Ca)\ C\ (CuO_2)\ O\}\ (BaO)\ C\cdots$$

这些层形成具有岩盐型结构的 $(BaO)_C\ (HgO_\delta)_O\ (BaO)_C$ 模块，这个模块与钙钛矿型的 $(CuO_2)_O\ \{(n-1)\ (Ca)_C\ (CuO_2)_O$ 模块交替堆栈。图 13.3-41 给出了 $n=1\sim5$ 系列材料的结构示意图，并标出了相应的每一层序列。我们可以看到，结构上 Hg-12 ($n-1$) n 体系与 $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3-\varepsilon}$ 体系相似，但又不是完全相同。这两个体系主要的不同之处是在于 Tl 层和 Hg 层上氧原子占据情况。在 Tl 系中氧原子几乎完全占据，但是在 Hg 系中只有少于 50% 的氧原子占据，并且强烈地依赖于样品合成和退火的条件。

如表 13.3-7 所示，这些系列材料都具有空间群为 P4/mmm的四方对称性。从图 13.3-41 中可以看出，式子 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)+\delta}$ 的过剩氧原子 δ 占据在 Hg 原子层的中心，具有 P4/mmm 中 (1/2, 1/2, 0) 的位置。根据文献报道，δ 的最大值似乎是 n 的函数，比如 Hg-1201 中 δ 可以达到 0.19，而在 Hg-1212 中 δ 可以达到 0.35，在 Hg-1223 中甚至可以是 0.41。$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)+\delta}$ [Hg－12 ($n-1$) n] 体系的阳离子-阴离子的距离见表 13.3-8。

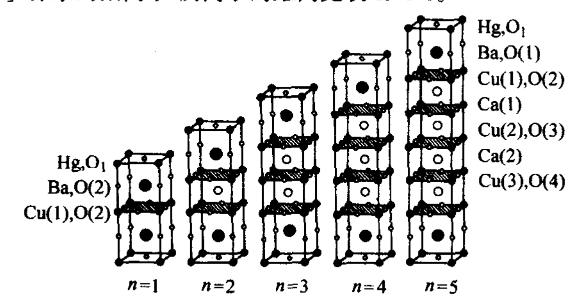


图 13.3-41 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)+\delta}$ 的结构示意图

表 13.3-7 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)+\delta}$ [Hg-12 ($n-1$) n] 体系的晶体学参数

参数		Hg-1201	Hg-1212	Hg-1223	Hg-1234	Hg-1245	Hg-1256
空间群 (S.G.)		P4/mmm	P4/mmm	P4/mmm	P4/mmm	P4/mmm	P4/mmm
晶胞参数	$a/10^{-10}$ m	3.882 9 (6)	3.852 6 (2)	3.851 59 (3)	3.849 75 (4)	3.851 5 (1)	3.851 5
	$c/10^{-10}$ m	9.512 9 (14)	12.636 7 (8)	15.764 4 (4)	18.934 1 (4)	22.104 9 (8)	25.331 3
Hg 位		1a 4/mmm	1a 4/mmm	1a 4/mmm	1a 4/mmm	1a 4/mmm	1a 4/mmm
(0, 0, z)		0	0	0	0	0	0
Ba 位		2h 4mm	2h 4mm	2h 4mm	2h 4mm	2h 4mm	2h 4mm
(1/2, 1/2, z)		0.298 8 (6)	0.217 5 (5)	0.169 6 (4)	0.144 3 (3)	0.126 9 (5)	0.109
Ca (1) 位			1d 4/mmm	2h 4mm	2h 4mm	2h 4mm	2h 4mm
(1/2, 1/2, z)			1/2	0.395 0 (5)	0.328 8 (7)	0.285 4 (6)	0.240
Ca (2) 位					1d 4/mmm	2h 4mm	2h 4mm
(1/2, 1/2, z)					1/2	0.425 4 (6)	0.380
Ca (3) 位							1d 4/mmm
(1/2, 1/2, z)							1/2
Cu (1) 位		1b 4/mmm	2g 4mm	2g 4mm	2g 4mm	2g 4mm	2g 4mm

续表 13.3-7

参数	Hg-1201	Hg-1212	Hg-1223	Hg-1234	Hg-1245	Hg-1256
(0, 0, z)	1/2	0.375 1 (4)	0.298 6 (3)	0.247 5 (6)	0.214 4 (4)	0.184
Cu (2) 位			1b 4/mmm	2g 4mm	2g 4mm	2g 4mm
(0, 0, z)			1/2	0.415 1 (5)	0.355 1 (3)	0.314
Cu (3) 位					1b 4/mmm	2g 4mm
(0, 0, z)					1/2	0.437
O (Ba) 位	2g 4mm	2g 4mm	2g 4mm	2g 4mm	2g 4mm	2g 4mm
(0, 0, z)	0.207 3 (5)	0.154 6 (4)	0.125 6 (4)	0.091 (3)	0.086 7 (5)	0.075
O (Cu1) 位	2e 4mm	4i 2mm	4i 2mm	4i 2mm	4i 2mm	4i 2mm
(0, 1/2, z)	1/2	0.375 9 (4)	0.301 4 (3)	0.251 (2)	0.214 9 (3)	0.180
O (Cu2) 位			2e 4mm	4i 2mm	4i 2mm	4i 2mm
(0, 1/2, z)			1/2	0.414 (2)	0.356 2 (4)	0.312
O (Cu3) 位					2e 4mm	4i 2mm
(0, 1/2, z)					1/2	0.441
O (Hg) 位①	1c 4/mmm	1c 4/mmm	1c 4/mmm	1c 4/mmm	1c 4/mmm	1c 4/mmm
(1/2, 1/2, z)	0	0	0	0	0	0

① 原子占据 $n<0.5$。

表 13.3-8 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)+\delta}$ [Hg-12 (n-1) n] 体系的阳离子-阴离子的距离

项目	Hg-1201	Hg-1212	Hg-1223	Hg-1234	Hg-1245
Cu(1)-O(Cu1)	1.941 5(3)	1.926 3(1)	1.92 6(5)	1.92 6(1)	1.926 0(2)
Cu(2)-O(Cu2)			1.926(1)		1.925 73(4)
Cu(3)-O(Cu3)					1.925 73(4)
Cu-O(Ba)	2.784(5)	2.787(7)	2.727(7)	2.96(6)	2.850(12)
Hg-O(Hg)	2.745 7(4)	2.724 2(1)	2.72 3(7)	2.772(1)	2.723 39(6)
Hg-O(Ba)	1.972(5)	1.953(5)	1.980(6)	1.72(1)	1.91(1)
Ba-O(Ba)	2.880(2)	2.838(2)	2.810(9)	2.79(3)	2.874(11)
Ba-O(Hg)	2.842(5)	2.749(6)	2.674(6)	2.90(2)	2.824(11)
Ba-O(Cu1)	2.727(4)	2.778(5)	2.833(8)	2.732(6)	2.705(9)
Ca1-O(Cu1)		2.484(3)	2.426(10)	2.42(2)	2.468(8)
Ca1-O(Cu2)			2.539(8)	2.51(3)	2.504(10)
Ca2-O(Cu2)				2.52(3)	2.478(9)
Ca2-O(Cu3)					2.521(9)

以上讲到的都是具有单 Hg 原子层的材料，1995 年，Radaelli 等成功地在高压下合成了双汞层的 $Hg_2Ba_2YCu_2O_{8-\delta}$ (图 13.3-42)，这种氧化物的空间群是 I4/mmm，具有与 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 相似的结构。结构上一个显著的特点是 Hg 原子层的氧原子偏离 4 mm 对称性的 4e 位置，并且具有 23% 的缺陷。面外的Cu—O (Ba) 键键长大约为 2.47×10^{-10} m，远小于单层 Hg 材料 Hg-1212 的 2.8×10^{-10} m。并且 CuO_2 面高度弯曲 (Cu—O—Cu 键角为 169°，而 Hg-1212 中的近似 180°)。$Hg_2Ba_2YCu_2O_{8-\delta}$本身是一个绝缘体，在 Y 位上掺杂 Ca 之后可以得到 $T_C=45$ K 的超导电性。Cu—O (Cu) —Cu 键角随着掺杂含量的增加会增大。在这种材料中，Ca 的掺杂含量最多只能到 0.3~0.4，而汞位上的部分掺杂有利于结构的稳定，在 Hg 位上掺 Pb 或 Tl 后可以进行更高的 Ca 元素掺杂，并且得到更高的超导临界温度 (84 K)。

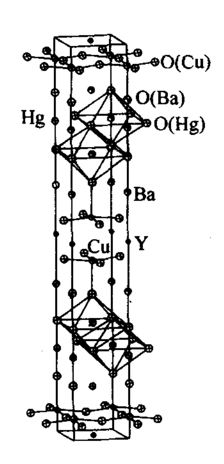


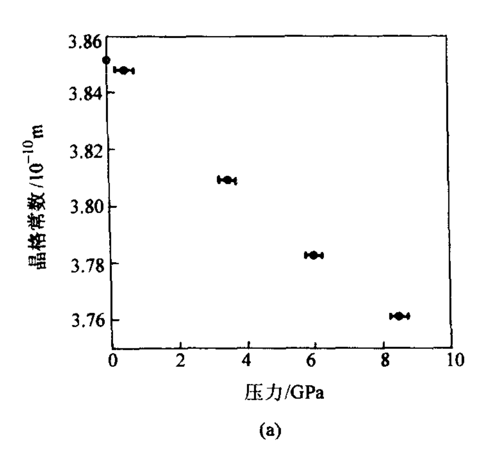
图 13.3-42 $Hg_2Ba_2YCu_2O_{8-\delta}$的结构示意图

压力下对 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$单晶的中子散射实验显示晶胞常数 a 和 c 随压力增加明显减小 (见图 13.3-43)。考虑高压下超导温度急剧增加的原因，Cu—O 键长对压力的反应显得尤其重要。由图 13.3-44 可以看到，面外的 Cu—O 键键长强烈依赖于外加压力，在压力达到 8.5 GPa 时，其减少已超过 10%。但面内的 Cu—O 键键长对外加压力依赖关系很弱，在压力达到 8.5 GPa 时，其缩短尚不超过 2%。而在 Hg-1201 的高压实验表明在欠掺杂和最佳掺杂的样品中，结构的压缩是均匀的，只有在过掺杂样品中才观察到结构上高度的各向异性压力效应，这时面外的 Cu—O 键键长和 Ba—O (Hg) 键键长有大的压缩，Ba 离子与 CuO_2 面内氧原子的距离则与压力无关。

7.3 汞系超导材料的超导电性及压力效应

汞系超导体在高温超导材料中，具有常压下最高超导转变温度和最强的压力效应。Hg-1223 超导体在压力下保持着目前最高的超导转变温度 164 开。此外在单层的 Hg 系超导体中，$[HgO_\delta]$ 层缺氧，以至氧含量可在很大的范围改变，以至改变物理性质。





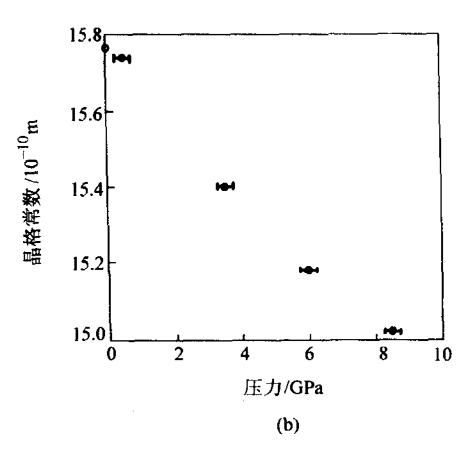


图 13.3-43　$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$的在不同外加压力下的晶胞常数 *a* 和 *c*

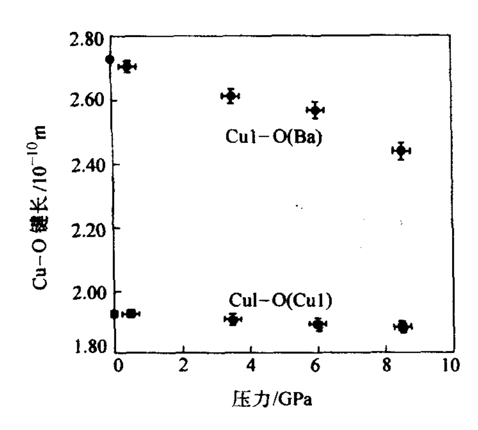


图 13.3-44　不同压力下 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$面外［Cu1-O（Ba）］和面内（Cu1—O（Cu1）Cu—O 键长

（1）压力效应

Hg 系超导体具有很强的压力效应，图 13.3-45 为 Chu 等测量的 Hg-1223 的 $T_c \sim p$ 相图，可以看出随着压力的增加，超导转变温度单调增加并且趋于饱和，T_c（p）呈现出抛物线行为。T_c 最高能达到 153 K，对于 Hg 系超导体压力效应简单的解释可以采用电荷转移模型，认为压力导致了载流子浓度的变化，从而改变超导转变温度。但是这个模型并不能解释所有的压力效应，对于不能解释的部分现在还是未知。

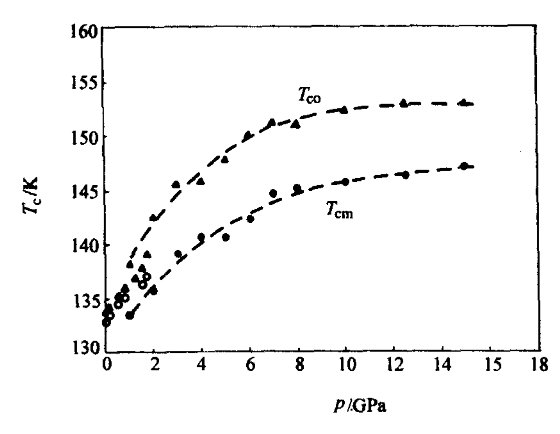


图 13.3-45　Hg-1223 相的超导转变温度
（T_{co}：起始温度，T_{cm}：中点温度）随压力的变化数据来自文献

1994 年 Gao 等在准静态压下得到了最佳掺杂的 Hg-1223 化合物的 164 K 超导转变温度，图 13.3-46 为最佳掺杂的 Hg1223，Hg1212 和 Hg1201 的 $T_c \sim p$ 相图。Gao 等实验的压力达到了 45 GPa，可以明显看到在随着压力的增加，超导转变温度达到最大值，压力再增加超导转变温度就开始下降。Hg1223，Hg1212 和 Hg1201 达到最大转变温度的压力，最佳掺杂的转变温度和在压力下最大的转变温度以及压力引起 T_c 最大的变化列于表 13.3-9。对于其他高温超导体，在最佳掺杂处压力效应最弱而且转变温度改变非常小，一般小于 10 K。而对于 Hg 系化合物在最佳掺杂处有 20 ~ 30 K 的反常变化，并且从图 13.3-46 中插图的［T_c（p）－T_c（0）］～ p 关系可以看出转变温度的改变与 CuO_2 的层数无关。

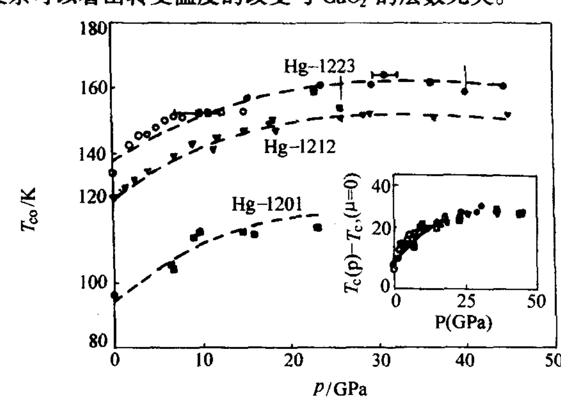


图 13.3-46　Hg1201、Hg1212 和 Hg1223 的超导转变温度随压力的变化

表 13.3-9　Hg1223，Hg1212 和 Hg1201 在压力下的参数

参数	Hg-1223	Hg-1212	Hg-1201
p（T_c^{max}）/GPa	31	29	24
T_c^{max}/K	164	154	118
T/K	135	128	97
ΔT_c^{max}/K	29	26	21

Gao 等为了研究 Hg 系超导体的反常压力效应，用 Pb 替代 Hg，发现转变温度下降，而且压力效应也被减弱。相应的 $T_c \sim p$ 相图如图 13.3-47 所示。随着 Pb 含量的增加压力效应明显下降。Gao 等给出了两种解释来说明 Hg 系超导体的反常压力效应，一种解释是：认为 Hg 层的特殊结构产生很强的压力效应。对于 Hg 的线性氧配位（linear oxygen coordination），它可以在 Hg 层内产生大量的空缺。这些空缺可以使得 Hg-1：2：（$m-1$）：m 能被适当地调制。结果这种调制可以使得在 CuO_2 面的载流子浓度有很大的变化而且不需要产生缺陷，这样就使得超导转变温度提高更加有效。另外一

种解释则认为有可能是态密度中的 Van Hove 奇点和相关的 Hg-1：2：(*m*－1)：*m* 的费米面附近的精细结构造成的。但这两种解释都认为材料的本征特殊结构是主要原因。

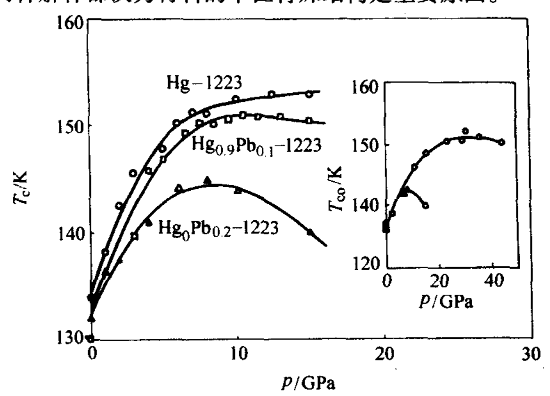


图 13.3-47　在 WC 腔中得到的 Hg1：2：2：3，Hg（0.1Pb）1：2：2：3 和 Hg（0.2Pb）1：2：2：3 的 T_c 随压力 *p* 的变化。插图：Hg（0.2Pb）1：2：2：3T_c 随压力 *p* 的变化的 WC 数据；Hg1：2：2：3 T_c 随压力 *p* 的变化的 DAC 数据

1997 年 Acha 等对 $Hg_2Ba_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_{8-\delta}$ 进行了高压研究，实验结果显示出比 Gao 等得到的超导转变温度变化还要大的变化，如图 13.3-48 所示。Acha 等认为转变温度变化主要来自于两部分的贡献，一部分来自于电荷转移（d*n*/d*p*），另一部分来自于材料的本征的变化但又不依赖于电荷转移的贡献（dT_{ci}/dp）。用公式表示为 $T_c(n, p) = T_c(n, 0) + ap + bp^2$，$a = dT_{ci}/dp + \times 2hT_c^{max}(n_{op} - n)\,dn/dp$，$b = -hT_c^{max}(dn/dp)^2$。其中 *h* 为电荷转移模型中的参数，$n_{op}$ 为最佳掺杂浓度。拟合后得到 $dT_{ci}/dp = 1.8 \sim 3$ K/GPa，$dn/dp = 10^{-4} \sim 10^{-3}$/GPa，可见电荷转移的贡献相当小，而主要的贡献来自于本征的转变温度变化。

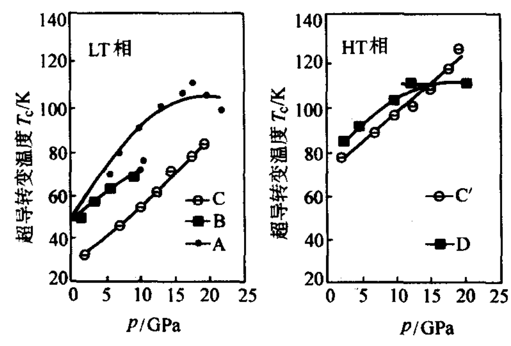


图 13.3-48　样品 A，B，C（约 15%Ca）和样品 C'，D（约 40%Ca）T_c 随压力的变化关系

上面的实验结果和分析表明，Hg 系超导化合物具有很强的压力效应，而且这种效应主要的原因应该是 Hg 系的特殊的本征结构。这一点从 Gao 等和 Acha 等的实验都有体现。

(2) 氧含量对 T_c 的影响

在大多数高温超导铜氧化合物中，随着搀杂量的变化会有一个绝缘体→超导体→正常金属的转变。而超导相则往往出现在很窄的一段掺杂区（$n_{min} \leqslant n \leqslant n_{max}$），在 $n = n_{min}$ 超导开始且超导温度很低，当载流子浓度 *n* 增加达到某个 n_{op} 时，超导温度最高，然后 *n* 再增加超导温度就开始下降，当达到 n_{max} 时，超导刚好消失。因而对于研究超导的出现，载流子浓度是一个很好的可调控的物理参量，有利于寻找超导相和最佳掺杂。调节氧含量可以调控化合物的载流子浓度，从而影响超导转变温度。

对于 Hg 系超导体，氧含量对 T_c 的影响并不是完全一致的，它们表现出了不同程度上的区别。例如对于 Hg-1201，它的氧含量对 T_c 的影响如图 13.3-49 所示，随着氧含量的增加，T_c 先增加，当达到最大值 97 K 时然后随着氧含量的增加而减小。

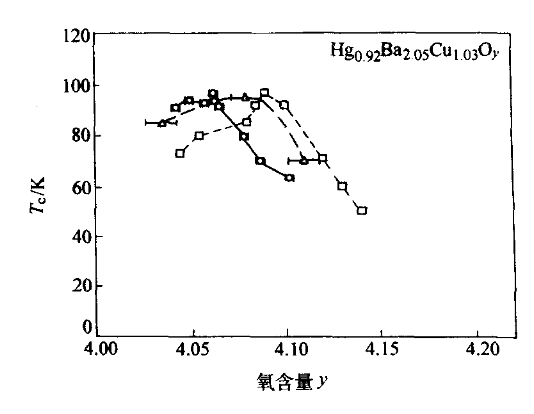


图 13.3-49　Hg1201 的 T_c 随氧含量的变化关系

对于 Hg-1223，氧含量对 T_c 的影响如图 13.3-50 所示，超导转变温度随氧含量的变化相对于 Hg-1201 不明显，但是也是随着氧含量的增加，T_c 先增加后减小。

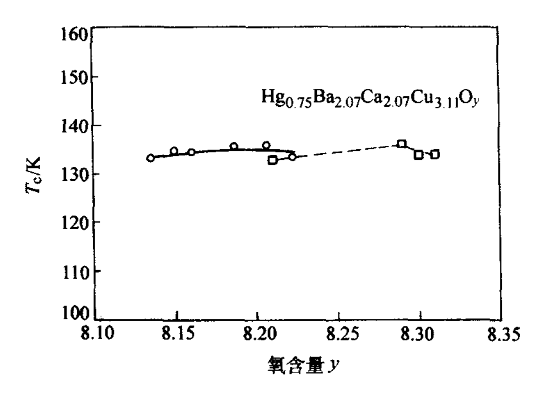


图 13.3-50　Hg1223 的 T_c 随氧含量的变化关系

另外，还有 Hg-1212，它的氧含量对 T_c 的影响如图 13.3-51 所示，它的超导转变温度几乎和氧含量没有关系，或者说存在很弱的依赖关系。以上的关系也可以直观地从在不同氧气氛处理的样品的超导测量中观察到，如图 13.3-52 的三个磁化率测量，可以定性地看到上面给出的氧含量和超导转变温度的关系。关于以上出现的不同，有一种可能的解释：对于超导氧化物的电子结构认为是一种半导体模型，其中上 Hubbard 带和 O_{2p} 带分别为导带和价带，多余的氧作为受主存在。随着氧含量的增加，受主的能级会接近价带顶。当受主能级发生交叠时，能级发生展宽，空穴就会被注入价带顶，金属的导电行为出现并且在低温产生超导。在氧含量比较低的欠掺杂区，费米面附近的态密度随着氧含量的增加而增加，因而超导转变温度也得到了提高。然而在氧含量比较高的过掺杂区，随着氧含量的增加，电子的关联也增加使得在费米面的能级劈裂为两个。在这种情况下态密度减小，因而超导转变温度降低。但是如果价带的态密度在一定的能量范围内保持不变，这样即使随着氧含量的增加，费米面有所变化，但态密度也会保持不变，因而超导转变温度就会不依赖于氧含量。采用这种解释可以定性地解释上面三种 Hg 系超导体 T_c 随温度的变化。

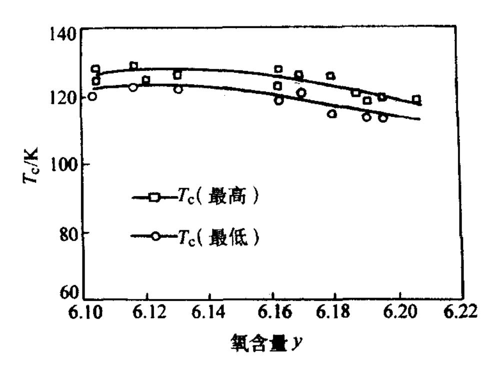
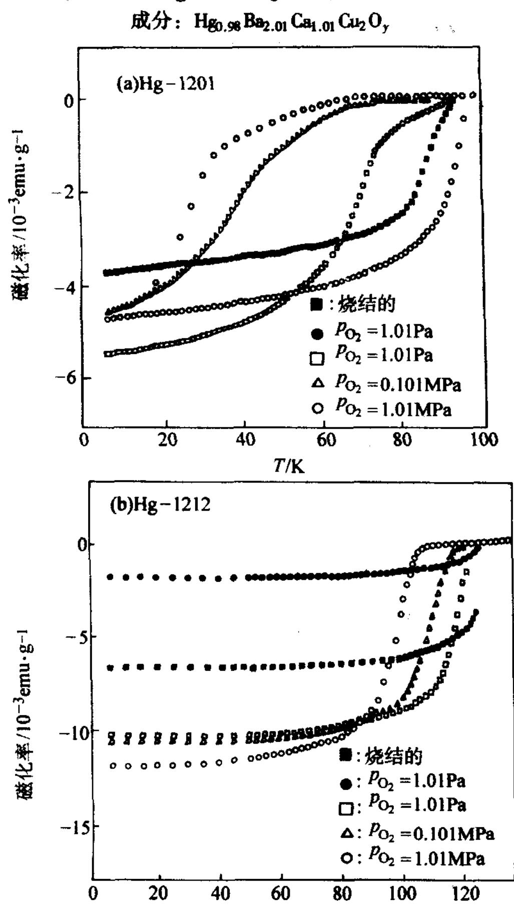


图 13.3-51　Hg1212 的 T_c 随氧含量的变化关系

成分：$Hg_{0.98}Ba_{2.01}Ca_{1.01}Cu_2O_y$



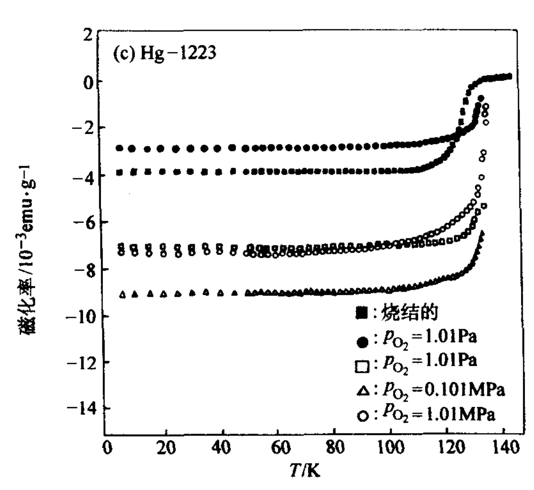


图 13.3-52　不同氧气氛处理的样品的磁化率随温度的变化关系

7.4　其他相关的超导材料

通过在［HgO_δ］引入不同的离子可稳定 1201 结构，以致发现了新的 Hg 系超导体 $Hg_{0.5}Bi_{0.5}Sr_{2-x}La_xCuO_{4+\delta}$，$Hg_{0.4}Pr_{0.6}Sr_2CuO_{4+\delta}$ 和 $Hg_{0.3}Pb_{0.7}Sr_{2-x}La_xCuO_{4+\delta}$，它们的 T_c 从 27 K 到 41 K。而（$Hg_{1-x}Cr_x$）Sr_2CuO_y（$x=0.3$，0.4）T_c 达到 58 K，超导体积含量达到 100%。这些超导体相对于 $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ 是 Sr 完全取代了 Ba，为了稳定其结构，［HgO_δ］层中的 Hg 必须被其他离子部分替代。对于 $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ 超导体中的 Ba 也可完全被 Sr 取代，［HgO_δ］中的 Hg 也必须部分被其他离子替代。如（$Hg_{0.5}Bi_{0.5}$）$Sr_2Ca_{1-x}R_xCu_2O_{6+\delta}$（$R$ = Nd，Y，Pr），T_c 达 94 K。而相对于 Hg-1223 结构，Sr 完全取代 Ba 的超导体有（$Hg_{0.75}Re_{0.25}$）$Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ 超导转变温度 T_c 最大可达 120 K。此外，在 Hg 系超导体 $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ 可掺入［Sr_2CO_3］结构单元，形成一种新的超导体 $HgBa_2Sr_2Cu_2O_{6+\delta}$（$CO_3$），其结构为四方晶格，晶胞参数为 $a=3.8\times10^{-10}$ m，$c=16.94\times10^{-10}$ m。超导转变温度为 66 K。

编写：靳常青（中国科学院物理研究所）
周　放（中国科学院物理研究所）
姚　忻（上海交通大学）
邱祥冈（中国科学院物理研究所）
郑东宁（中国科学院物理研究所）
陈仙辉（中国科学技术大学）



第 4 章　有机和其他类型超导体

自 1911 年 Onnes 发现汞的超导电性以后，又有几十种元素和数以百计的合金、化合物被发现是超导体。直至 19 世纪 70 年代 BCS 理论的创立，用电子-声子相互作用形成 Cooper 电子对的超导机制成功地解释了这些超导体的物理行为。这类超导体往往被叫做常规超导体或 BCS 超导体。常规超导体的主要特点是：Cooper 电子对波函数是 s 波对称，电子-声子配对机制，超导能隙 Δ 各向同性，能隙大小接近满足 $2\Delta/k_B T_c \approx 3.53$。对于非常规超导体来说，电子对不是 s 波对称，而是 d 波或 p 波对称；能隙各向异性，在费米面上某些地方能隙可能为零，存在节线或节点；电子配对机制不是电子-声子作用或不完全是电子-声子机制。目前研究得比较多的非常规超导体有氧化物超导体，重费米子超导体，磁性超导体和有机超导体。

铜氧化物超导体在别的章节有专门介绍，此处不再重复。

1　电荷转移盐型有机超导体

1.1　有机超导体的发现

起初人们把有机材料都看作电的绝缘体，如塑料等。1960 年 R.G.Kepler 等最早报道有机物 TCNQ（7，7，8，8-四氰基对亚甲基苯醌）的盐类具有较好的导电性能，引起寻找有机导体的极大兴趣。1973 年发现 TTF－TCNQ（TTF 代表四硫富瓦烯）在 60 K 附近电导急剧增大，被当作高温超导体的追求目标，在全世界很多实验室开展研究。TTF-TCNQ 是一个较典型的准一维材料，理论上预言它有 4 种基态：电荷密度波（CDW）、自旋密度波（SDW）、单态超导体（SS）、三态超导体（TS）。后来才知道，TTF-TCNQ 在 60 K 附近只是发生 Peierls 相变，形成 CDW，没有变成超导体。至今已经发现很多有机导体，其中有些在常压下超导，有些在一定压力下超导。最早发现的有机超导体是 $(TMTSF)_2PF_6$（1979 年），在 1 200 MPa 的压力下超导转变温度为 0.9 K。至今已报道的有机超导体超过 100 种，主要包括 $(TMTSF)_2X$ 类、$(ET)_2X$ 类、$(DMET)_2X$ 类、XC_{60} 类等。

1.2　有机导体和超导体的分子结构

下面介绍的有机导体是属于电荷转移型复合物。电荷转移复合物由电子给体分子（D）和电子受体分子（A）组成。给体分子（D）和受体分子（A）在晶体中有两种基本堆砌形式：一种是混合交叉堆砌成分子柱，即 DADADA，称作混合成柱；另一种是分别成柱，即 DDD 和 AAA，称作分列成柱。不同的堆砌形式决定复合物在导电性能上决然不同。凡导电性能好的电荷转移型复合物无一例外都是分列成柱结构。分列成柱时，相邻分子平面靠近到一定程度时，它们的 π 电子云互相交叠，有利于形成电子通道而传导电荷，因此要求分子之间紧密有序地堆砌。图 13.4-1 是 $(TMTSF)_2PF_6$ 的分子堆砌示意图。其中（TMTSF）是给体，PF_6 是受体。从图 13.4-2 的示意图可以看出，π 电子云是由 p_Z 轨道组成，垂直于分子平面，在一定的距离之内，相邻两层分子之间电子云可以交叠。

有机导体和超导体有很多种，由不同类型的给体分子和受体分子组成，图 13.4-3 显示一些主要的给体分子和受体分子。

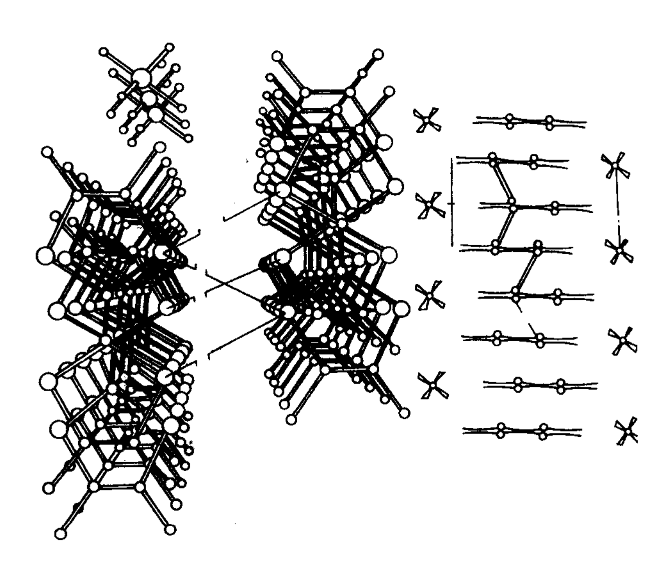


图 13.4-1　$(TMTSF)_2PF_6$ 的分子堆砌示意图

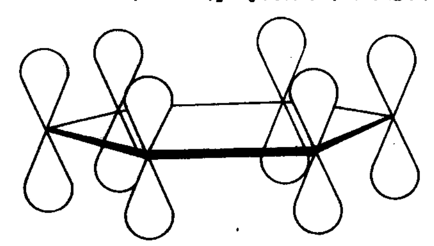


图 13.4-2　由 p_Z 轨道组成的 π 电子云

TTF　MDT－TTF
TSF　DEMT
TMTTF　DMET－TSF
TMTSF　S,S－DMBEDT－TTF
ET(BEDT－TTF)　HMTSF
BETS(BEDT－TSF)　BDT－TTP
BO(BEDO－TTF)　DTEDT

图 13.4-3　各种主要的给体分子和受体分子



1.3　TMTSF 盐：$(TMTSF)_2X$ 准一维有机超导体

1.3.1　晶体结构

给体分子 TMTSF 和受体分子 PF_6，ClO_4 等分列成柱，其结构与图 13.4-1 类似。目前已知的 TMTSF 盐超导体及其超导转变温度和所需外加压力见表 13.4-1。只有 $(TMTSF)_2ClO_4$ 是在不加压力的情况下超导。

表 13.4-1　TMTSF 盐超导体及其超导转变温度和所需外加压力

材料	对称性	p_c /MPa	T_c /K
$(TMTSF)_2PF_6$	八面体	1 200	0.92
$(TMTSF)_2SbF_6$	八面体	1 050	0.38
$(TMTSF)_2TaF_6$	八面体	1 100	1.35
$(TMTSF)_2ClO_4$	四面体	0	1.4
$(TMTSF)_2AsF_6$	八面体	950	1.1
$(TMTSF)_2ReO_4$	四面体	950	1.2
$(TMTSF)_2FSO_3$	类四面体	500	约 3
$(TMTTF)_2Br$	球面体	2 600	0.8

相邻给体分子平面之间 Se-Se 距离一般小于 van der Valls 半径 0.40 nm。$(TMTSF)_2PF_6$ 的 Se-Se 距离最小，为 0.387 nm。$(TMTSF)_2$ 和 X 分别堆砌成柱，π 电子云在 a 方向上交叠。受体 X 柱把给体（TMTSF）柱分开，但（TMTSF）柱之间仍会有一定相互作用，X 柱的尺寸大小影响（TMTSF）之间耦合的强弱，从而影响晶体的性质以及相变温度。

1.3.2　电子系统的准一维特性及自旋密度波相变

由于电子基本上在 a 方向上运动，是准一维电子系统。一维电子系统在降温时可能发生电子结构的变化，金属态变得不稳定，在费米波矢处出现能隙，金属性变为绝缘体的同时，伴随着晶格结构的相变，即 Peierls 相变。发生 Peierls 相变时，（TMTSF）分子在 a 方向双聚化或周期性地相聚，形成超格子排列，同时形成电荷密度波（CDW）或自旋密度波（SDW）。

自旋磁化率 χ、ESR、NMR 的测量都表明（TMTSF）盐在金属－绝缘体相变时出现的是 SDW 而不是 CDW。图 13.4-4 是 $(TMTSF)_2AsF_6$ 的自旋磁化率，当磁场加在 b 方向上时，χ_b 随着温度低于相变温度，自旋磁化率急剧下降，而 χ_a 和 χ_c 则略上升。如果是 CDW，相变温度以下因在费米面上出现能隙，载流子急剧减少，任何方向的磁化率都应该下降。因此可以判定电子沿 b 方向是反铁磁排列，当 b 方向磁场加大并超过某临界值时，反向电子自旋翻转而降低磁能，同时 χ_b 很快增大。电子自旋在 b 方向上的反铁磁排列是它们之间的相互作用所决定的。

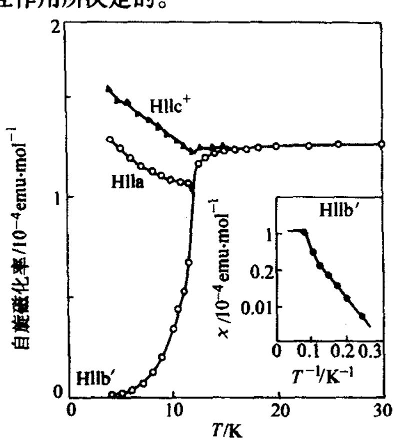


图 13.4-4　$(TMTSF)_2AsF_6$ 的自旋磁化率

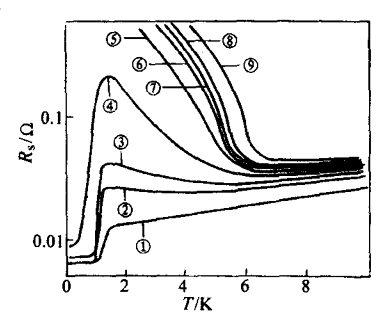


图 13.4-5　有序程度（①～⑨）对 TMTSF 盐导电性的影响

受体分子（阴离子）虽然不参与导电，但它的有序程度对 TMTSF 盐的导电性也有很大的影响，特别是对那些非中心对称晶体结构的阴离子 ClO_4、ReO_4、NO_3、SCN 等。如图 13.4-5 所示，$(TMTSF)_2Cl_4$ 是不加压力就能超导的有机导体，但要求样品从室温降温的速度必须很慢，速度快了它就不超导。因为阴离子是四方对称，在高温下它有两个取向，在某一低温 T_{AO} 以下，阴离子开始有序化。若降温速度太快，阴离子来不及有序化，电阻不但不下降反而在低温下急剧上升，导致 SDW 基态。

中心对称的阴离子如 PF_6、AsF_6 有利于 $(TMTSF)_2X$ 在常压下稳定 SDW 长程有序。

1.3.3　压力改变基态性质

在有机导体 $(TMTSF)_2X$ 的 $p\sim T$ 相图上，SDW 相和超导相紧靠着，除了 $(TMTSF)_2Cl_4$ 在常压下超导以外，其他情况都是在一定压力下才存在超导相。外加压力能够抑制 SDW 态出现。从图 13.4-6 看到，随着压力的增加，$(TMTSF)_2AsF_6$ 的金属－绝缘体相变温度不断降低，当压力超过某临界值后，此相变温度接近绝对零度。此时，因 TMTSF 分子柱之间的耦合加强，准一维电子特性向三维性质过渡，在某种机制的驱动下出现超导。使基态从 SDW 态变为超导态的压强叫做临界压强。SDW 态和超导态互相竞争，不能共存。

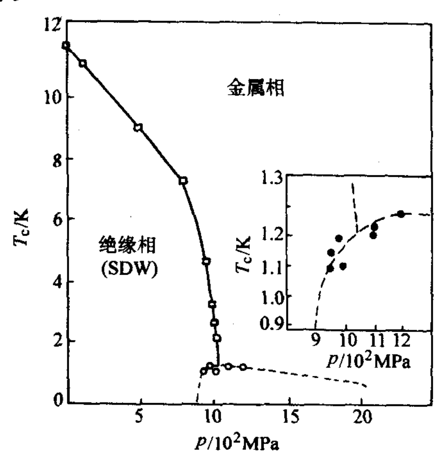


图 13.4-6　$(TMTSF)_2AsF_6$ 的 $p\sim T$ 相图

各种 $(TMTSF)_2X$ 超导体的阴离子结构、阴离子有序温度及超导临界参量示于表 13.4-2。

1.3.4　超导性质

（1）各向异性

因为 $(TMTSF)_2Cl_4$ 是常压下的超导体，对它的研究比较多。它在 50 mK 温度 a、b、c 三个方向上的下临界磁场分别为：0.2 Oe、1.0 Oe 和 10 Oe。从 H_{c1} 和 H_c（通过比热测量得到）的值，可算出 Ginsberg-Landau 参量 κ_3。λ/ξ 的值可由下式确定

表 13.4-2 各种 $(TMTSF)_2X$ 超导体的阴离子有序温度及超导临界参量

X（阴离子）	对称性	金属－绝级体转变 T_{MI} /K	超导临界温度 T_{cm} /K	超导临界压强 p_c /10^2 MPa	阴离子有序温度 T_{AO} /K
PF_6	八面体	12	1.1	6.5	—
AsF_6	八面体	12	1.1	12	—
SbF_6	八面体	17	0.4	11	—
TaF_6	八面体	11	1.4	12	—
ClO_4	四面体	—	1.2±0.2	0	24
ClO_4^f	四面体	6.5	—	—	—
ReO_4	四面体	180	1.3	9.3	180
FSO_3	类四面体	86	3	3	86
F_2PO_2	类四面体	137	—	—	
NO_3	三角	—	—	41	
H_2F_3	V形	63	—	—	63

$$H_{ci} = H_c \ln\kappa_{3i}/\sqrt{2}\kappa_{3i}\text{（如果 }\kappa_{3i}>10\text{）},$$

式中，i 代表磁场的方向。

表 13.4-3 给出 κ_{3a}比 b 和 c 方向的值大得多。此外，H_{c2}的各向异性也很大，见图 13.4-7。

表 13.4-3 $(TMTSF)_2Cl_4$ 在三个主轴方向上的临界磁场和 G-L 参量

磁场方向	a	b	c
H_{c1}（50 mK）[Oe] /A·m^{-1}	16	80	800
κ_3	1 020	157	9
H_{c2}（0 K）（计算值）/kA·m^{-1}	5 080	781.6	44.8
H_{c2}（0 K）（测量值）/kA·m^{-1}	2 240	1 680	128

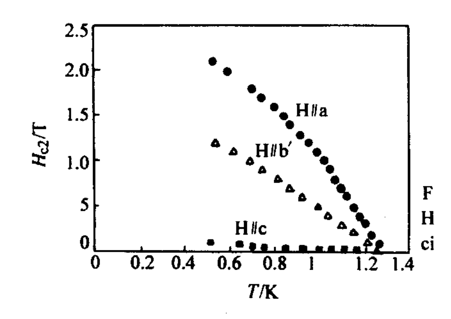


图 13.4-7 $(TMTSF)_2Cl_4$ 上临界磁场 H_{c2}的各向异性

表 13.4-4 是两个样品根据测量出的 H_{c2i}和 T_c 推算出的 G-L 相干长度 ξ 值，也同样反映二维性很强。

表 13.4-4 两个样品的临界温度和相干长度

项目	样品 1	样品 2
T_c/K	1.25	1.04
ζ_a（0）/nm	70.6	83.7
ζ_b（0）/nm	33.5	38.5
ζ_c（0）/nm	20.3	2.27

（2）超导转变时的比热容跃变

$(TMTSF)_2Cl_4$ 在超导温度以上的比热容应遵从 $C/T=\gamma+\beta T^2$，γ 为电子比热容系数，也叫索莫菲常数。超导转变附近有较大的比热容跃变 ΔC，按测量结果 $\Delta C/\gamma T_c=1.67$，这个值很接近 BCS 理论值 1.43。

（3）有机导体 $(TMTSF)_2X_6$ 可能出现的各种基态

1）Peierls 态　准一维导体在某一低温下由于“费米面”的镶嵌（nesting）特征，电子在 $-k_F$ 和 $+k_F$ 之间跳迁的概率很大。这两个状态的能量相等，而动量却相差很大，为 $2k_F$。在跳迁的同时吸收一个动量为 $2k_F$ 的声子。跳迁越多，$2k_F$ 的声子被吸收的也越多，最后导致 $2k_F$ 的声子软化，留下周期为 $\lambda=1/(2k_F)$ 的永久形变，即超晶格结构。原子周期的改变引起费米面处出现能隙，导体变为绝缘体。这就是 Peierls 相变。相变后电子密度也周期分布，形成电荷密度波（CDW），周期与超晶格相同。这种基态叫做 Peierls 态，见图 13.4-8。最简单的情况是准一维系统的原子双聚化，原子周期增大 1 倍，同时原本在导带中部的费米面在相变后正好处于能隙处，导体变成绝缘体。

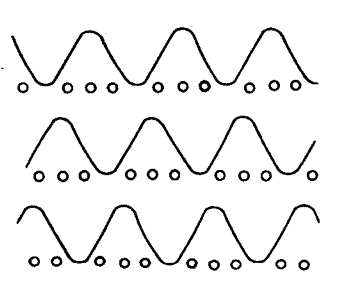


图 13.4-8 Peierls 相变后形成与超晶格同周期的电荷密度波（CDW）

2）SDW 态　实际上 CDW 可分解为正反自旋两部分，自旋向上的 CDW 与自旋向下的 CDW 因相位相同，它们的自旋抵消，只显示电荷的周期分布。若电子之间的库仑相互作用较大，两部分 CDW 的相位错开，可降低相互作用能，此时自旋不能处处抵消，而表现净自旋密度的在空间周期分布，即自旋密度波（SDW），见图 13.4-9。特殊情况下，两部分自旋的相位相差 π，可使库仑相互作用最大限度降低，它们叠加在一起时自旋极化加强而电荷密度互补，此时只有

SDW 而没有 CDW。SDW 的磁性质本质上是一种反铁磁态。做为 SDW 态载体的电子不是局域电子而是巡游电子，但 SDW 的输运性质和 CDW 态类似，是不导电的。

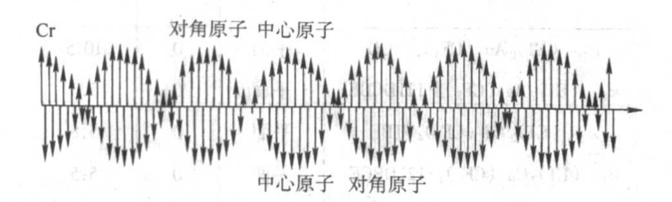


图 13.4-9　金属 Cr 中的自旋密度波示意图

3）Mott 绝缘态　若准一维系统的电子数和原子数相等，而同位电子的库仑相互作用很强，能带分列为两个子带，此时电子只填某一子代，停留在各自的位置上。叫做 Mott 绝缘体态。

4）反铁磁态　在 Mott 绝缘体中相邻自旋因超交换作用而反平行排列，形成反铁磁 Neel 态。

5）Spin-Peierls 态　在准一维反铁磁系统的基础上若发生像 Peierls 相变那样的原子双聚化，每一对靠近的磁矩互相抵消，导致非磁的基态，叫 Spin-Peierls 态。

6）超导态　由于有机超导体的低维特性和各向异性，超导序参量的特点是各向异性，费米面上可能存在节点。

1.3.5　相图

有机导体的相图与氧化物超导体类似，但横坐标是压力而不是载流子浓度。图 13.4-10 显示，不同受体分子 X 的 $(TMTSF)_2X$ 在常压下的基态不一样，在加压后，它们的基态变化的顺序是一样的，即 Spin-Peierls 态、反铁磁态、自旋密度波态、超导态。由于有机晶体的结构松软，不要很大的压力就能缩短分子之间的距离，改变电子结构和费米面的形状，从而其基态性质发生变化。

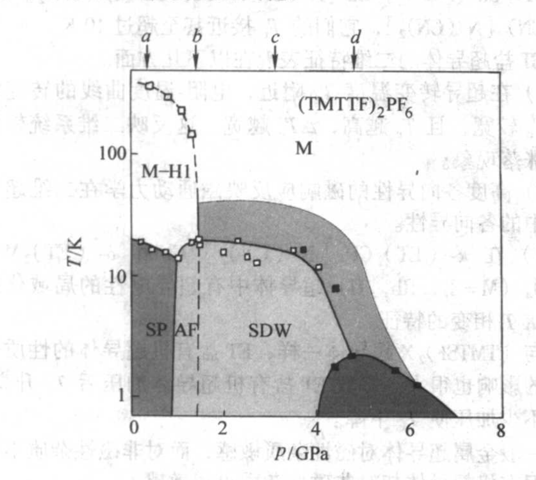


图 13.4-10　有机导体的 $T \sim p$ 相图

M—金属；SP—spin Peierls；AF—公度反铁磁；
SDW—非公度自旋密度波
a、b、c、d 箭头分别代表常压下 $(TMTTF)_2BF_4$、$(TMTTF)_2Br$、$(TMTSF)_2PF_4$、$(TMTSF)_2ClO_4$ 的状态

1.4　准二维有机超导体 $(ET)_2X$

1.4.1　晶体结构

ET 代表 BEDT-TTF，是准二维有机导体和超导体。ET 盐的结构与 $(TMTSF)_2X$ 有很大的差别。ET 分子与各种单价的阴离子形成不同的盐，其成分有很大的变化，可表示为 $(ET)_mX_n$。多数 ET 超导体的成分为 $(ET)_2X$，下面以 $(ET)_2I_3$ 为例，介绍它的各种构型，也称作不同的相。

1）α-$(ET)_2I_3$ 晶体　α 相的晶胞参数为：a = 1.078 5 nm，b = 0.917 2 nm，c = 1.739 6 nm，空间群类型 P-1，给体－受体之比为 2。给体 ET 分子沿 a 轴方向堆砌成柱，见图 13.4-11。

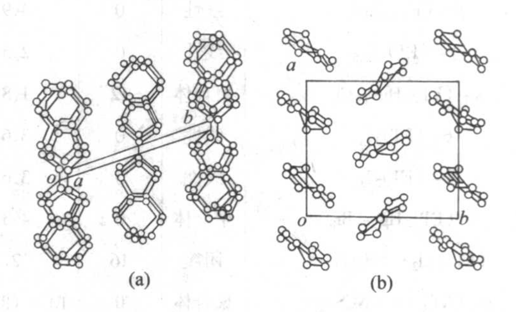


图 13.4-11　α-$(ET)_2I_3$ 晶体中 ET 分子沿 a 轴方向堆砌成柱

2）β-$(ET)_2I_3$ 晶体　β 相的晶胞参数为 a = 0.660 9 nm，b = 0.908 3 nm，c = 1.526 7 nm，空间群类型 P1，给受体分子数之比为 1。给体分子面对面堆砌成分子柱，相邻柱体的 S-S 距离最小之处比柱内的 S-S 距离还小，因此柱间的耦合较强，很多柱并在一起，形成二维性给体分子层，可以导电。两分子层之间被 I_3^- 负离子层相隔，使给体分子层之间相对绝缘。β-$(ET)_2I_3$ 晶体的分子排列情况见图 13.4-12。

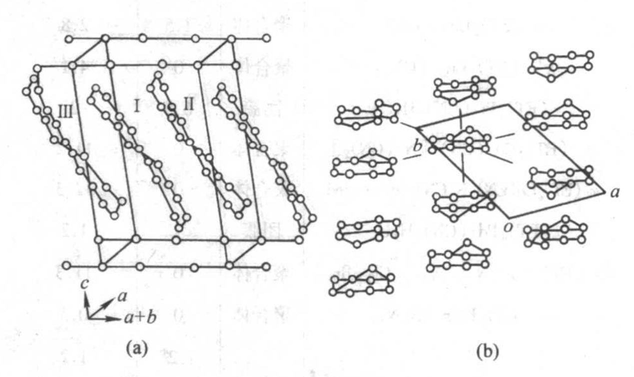


图 13.4-12　β-$(ET)_2I_3$ 晶体的分子排列情况

3）θ-$(ET)_2I_3$ 晶体　θ 相属于单斜晶系。

4）κ-$(ET)_2I_3$ 晶体　κ 相的构型有些特别，在同一个 ET 层内相邻两个 ET 分子面靠面成对，但相邻两个分子对的面互相垂直，组成 ET 分子层。ET 分子层和 I_3^- 负离子层沿 c 方向交替出现。

还有其他构型，如 γ-$(ET)_3(I_3)_{2.5}$、ε-$(ET)_2I_3(I_8)_{0.5}$ 等。

1.4.2　超导电性

最早发现的 ET 盐超导体是 $(ET)_2ReO_4$。多数 ET 盐超导体是在常压下超导并且具有二维的特征，如 β、κ、θ 相 $(ET)_2I_3$ 都是常压超导体，见表 13.4-5。

表 13.4-5　各种 ET 盐超导体的临界温度

材料	对称性	p_c /10^8 Pa	T_c /K
$(ET)_2ReO_4$	四面体	4.0	2.0
$β_L$-$(ET)_2I_3$	线性	0	1.5
β-$(ET)_2IBr_2$	线性	0	2.7

续表 13.4-5

材料	对称性	p_c /10^8 Pa	T_c /K
β_H-$(ET)_2I_3$	线性	0	8.1
β·$(ET)_2AuI_2$	线性	0	4.9
γ-$(ET)_3I_{2.5}$	线性	0	2.5
κ-$(ET)_4Hg_{2.89}Cl_8$	聚合体	12	1.8
θ-$(ET)_2I_3$	线性	0	3.6
κ-$(ET)_2I_3$	线性	0	3.6
κ-$(ET)_4Hg_{2.78}Br_8$	聚合体	0	4.3
$(ET)_3Cl_2$·$(H_2O)_2$	团簇	16	2
κ-$(ET)_2Cu(NCS)_2$	聚合体	0	10.4 (8.7)[b]
κ-$(ET)_2Cu(NCS)_2$deuterated	聚合体	0	11.2 (9.0)[b]
α-$(ET)_2NH_4Hg(SCN)_4$	聚合体	0	0.8+1.7[1]
κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$	聚合体	0	11.8 (10.9)[b]
κ-$(ET)_2Ag(CN)_2H_2O$	团簇	0	5.0
κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$	聚合体	0.3	12.8
κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]$ 团族	聚合体	0.3	13.1
κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ deuterated	聚合体	0	11.2 (10.6)[b]
κ-$(ET)_2Cu_2(CN)_3$	聚合体	1.5	2.8
κ'-$(ET)_2Cu_2(CN)_2$	聚合体	0	4.1
$(ET)_4Pt(CN)_4H_2O$	团簇	6.5	2
κ-$(ET)_2Cu(CN)[N(CN)_2]$	聚合体	0	11.2
κ-$(ET)_2Cu(CN)[N(CN)_2]$deuteraied	聚合体	0	12.3
$(ET)_4Pd(CN)_4H_2O$	团簇	7	1.2
κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl_{0.5}Br_{0.5}$	聚合体	0	11.3
α-$(ET)_2KHg(SCN)_4$	聚合体	0	0.3
		1.2[4]	1.2
α-$(ET)_2RbHg(SCN)_4$	聚合体	0	0.5
α-$(ET)_2TlHg(SCN)_4$	聚合体	0	0.1
κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl_{0.25}Br_{0.75}$	聚合体	0	11.5
κ-$(ET)_2Cu[NC(N)_2]Cl_{0.15}Br_{0.85}$	聚合体	0	10
κ_L-$(ET)_2Cu(CF_3)_4TCE$	聚合体	0	4.0
κ_H-$(ET)_2Cu(CF_3)_4$·TCE	平面	0	9.2
κ_H-$(ET)_2Ag(CF_3)_4$·TCE	平面	0	11.1
κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br_{0.9}I_{0.1}$	聚合体	3	5.9
κ_H-$(ET)_2Ag(CF_3)_4$·TBE	平面	0	7.2
κ_L-$(ET)_2Cu(CF_3)_4$·TBE	平面	0	5.2
κ_L-$(ET)_2Ag(CF_3)_4$·121DBCE	平面	0	4.5
κ_L-$(ET)_2Ag(CF_3)_4$·121DCBE	平面	0	3.8
κ_H-$(ET)_2Ag(CF_3)_4$·112DCBE	平面	0	10.2
κ_L-$(ET)_2Cu(CF_3)_4$·112DBE	平面	0	4.9
κ_L-$(ET)_2Ag(CF_3)_4$·112DBE	平面	0	4.1
β''-$(ET)_4Fe(C_2O_4)_3H_2O$·PhCN	八面体	0	6.5÷7.7[1]

续表 13.4-5

材料	对称性	p_c /10^8 Pa	T_c /K
κ_H-$(ET)_2Au(CF_3)_4$·TCE	平面	0	10.5
κ_H-$(ET)_2Ag(CF_3)_4$·121DCBE	平面	0	7.3
κ_L-$(ET)_2Au(CF_3)_4$·TBE	平面	0	5.8
κ_L-$(ET)_2Cu(CF_3)_4$·121DBCE	平面	0	5.5
κ_L-$(ET)_2Au(CF_3)_4$·112DBCE	平面	0	5.0
κ_L-$(ET)_2Au(CF_3)_4$·121DBCE	平面	0	5.0
κ_L-$(ET)_2Ag(CF_4)$·TBE	平面	0	4.8
κ_L-$(ET)_2Ag(CF_3)_4$·121DBCE	平面	0	4.5
κ_L-$(ET)_2Cu(CF_3)_4$·121DCBE	平面	0	3.5
κ_L-$(ET)_2Au(CF_3)_4$·121DCBE	平面	0	3.2
κ_L-$(ET)_2Ag(CF_3)_4$·TCE	平面	0	2.4
κ_L-$(ET)_2Au(CF_3)_4$·TCE	平面	0	2.1
β''-$(ET)_2SF_5CH_2CF_2SO_3$		0	5.3
$(BO)_2Cu_2(NCS)_3$	聚合体	0	1.06
$(BO)_2ReO_4$·H_2O	四面体	0	1.5
λ-$(BETS)_2GaCl_4$	四面体	0	8
λ-$(BETS)_2GaBr_xCl_y$	四面体	0	7+8[1]
λ-$(BETS)_2GaCl_3F$	四面体	0	3.5

超导转变温度比较高的几种 ET 盐超导体是 κ-$(ET)_2X$，其中 X = Cu (NCS)$_2$，Cu [N (CN)$_2$] Br，Cu [N (CN)$_2$] Cl，Cu (CN) [N (CN)$_2$]，它们的 T_c 接近甚至超过 10 K。

ET 盐超导体的二维特征表现在以下几方面。

1) 在超导转变温度 T_c 附近，电阻-温度曲线的转变宽度 ΔT_c 较宽，且 T_c 越高，ΔT_c 越宽。这反映二维系统较强的热涨落现象。

2) 高度各向异性的磁响应反映磁通动力学在二维超导系统中的各向异性。

3) 在 κ-$(ET)_2CU[N(CN)_2]Cl$ 和 α-$(ET)_2MHg(SCN)_4$ (M = K，Rb，Tl) 超导体中有超导电性的局域化现象及 K-T 相变的特征。

与 $(TMTSF)_2X$ 超导体一样，ET 盐有机超导体的性质受压力的影响也很大。多数 ET 盐有机超导体加压后 T_c 升高，也有不少加压使 T_c 下降。

一般金属超导体对磁性杂质敏感，而对非磁性杂质不敏感，但有机超导体却对非磁性杂质也很敏感。

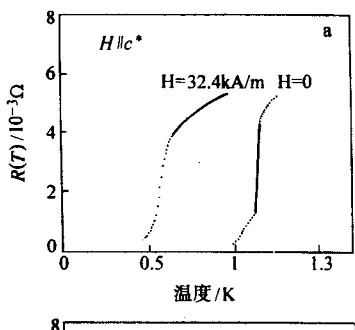
1.4.3 几类 ET 盐有机超导体

(1) β-$(ET)_2I_3$

β-$(ET)_2I_3$ 是常压下的超导体，T_c（电阻转变中点）约为 1.4 K，见图 13.4-13。因为是各向异性（图 13.4-14），三个主轴方向的抗磁信号差异较大。当磁场 H 垂直於导电平面时抗磁最大，c 方向的下临界磁场为 $H_{c1\mathrm{a}} = 0.36$ Oe，a 和 b 方向的下临界场分别为0.05 Oe和0.09 Oe。

β-$(ET)_2I_3$ 超导体在压力下 T_c 发生反常的变化：当压力 $p < 0.5$ kbar 时 T_c 下降到 1 K 左右，压力增大到 1 kbar 左右，T_c 突然上升到 7～8 K。然后 T_c 又随着压力的加大而很快下降，$dT_c/dp \approx -1\times10^{-8}$ K/Pa，这比 $(TMTSF)_2PF_6$ 大近一个量级。





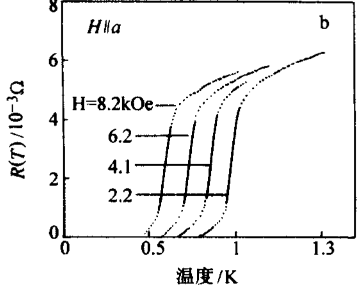


图 13.4-13　β-（ET)$_2$I$_3$ 在磁场中的超导转变 $R \sim T$ 曲线

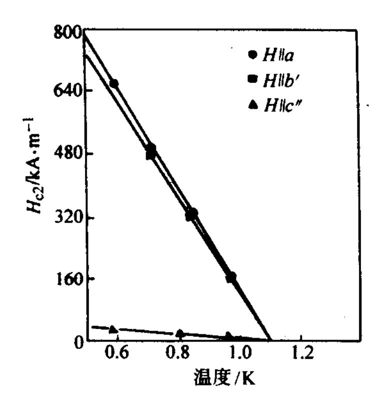


图 13.4-14　β（ET)$_2$I$_3$ 临界场各向异性

X 射线和中子衍射实验证明，β-（ET)$_2$I$_3$ 在低温下出现非公度晶格调制，正是这种结构上的调制抑制了超导电性。当压力超过 1 K 时，晶格调制消失，导致超导电性的出现。

(2) κ-（ET)$_2$Cu（NCS)$_2$

κ-（ET)$_2$Cu（NCS)$_2$ 的分子堆砌方式与 β-（ET)$_2$I$_3$ 大不相同，在 β-（ET)$_2$I$_3$ 中 ET 分子面对面堆砌，而在 κ-（ET)$_2$Cu（NCS)$_2$ 中 ED 分子两两成对，每个分子对与相邻分子对互相垂直，形成二维导电层，导电层之间被 Cu（NCS)$_2$ 分子层相隔。堆砌方式不同影响到电子的能级分布及费米面形状，从而影响物理性质。

表 13.4-6 给出一些此类超导体的零场超导转变温度及 G－L相干长度 ζ。

表 13.4-6　κ-（ET)$_2$Cu（NCS)$_2$ 类超导体的超导转变温度及 G-L 相干长度 ζ

续表 13.4-6

材料	T_{c0}/K	ζ_k (0) /nm	ζ_g (0) /nm
κ-（ET)$_2$Cu（NCS)$_2$	8.7±0.2	0.31±0.05	2.9±0.5
	9.4	0.3	6.5
	10.4	0.96	18.2
	10.5	0.77	14.3[a]
κ-（d$_8$-ET)$_2$Cu（NCS)$_2$	9.0±0.2	0.32±0.05	2.9±0.5
κ-（^{13}C-ET)$_2$Cu（NCS)$_2$	8.6±0.2	0.31±0.05	2.9±0.5
κ-（ET)$_2$Cu [N（CN)$_2$] Br	10.9±0.2	0.58±0.1	2.3±0.4
	10.8±0.05	0.4	3.7
κ-（d$_8$-ET)$_2$Cu [N（CN)$_2$] Br	10.6±0.2	0.57±0.1	2.3±0.4
κ-（^{13}C-ET)$_2$Cu [N（CN)$_2$] Br[b]	10.9±0.2	0.58±0.1	2.3±0.4
κ-（^{13}C-ET)$_2$Cu [N（CN)$_2$] Br[c]	12.2		6.0

1）电阻转变曲线　图 13.4-15 给出 κ-（ET)$_2$Cu（NCS)$_2$ 的电阻转变曲线及压力效应。常压下 T_c 为 10.4 K，加压力抑制超导电性，T_c 下降，$dT_c/dp = -1.3 \times 10^{-8}$ K/Pa。

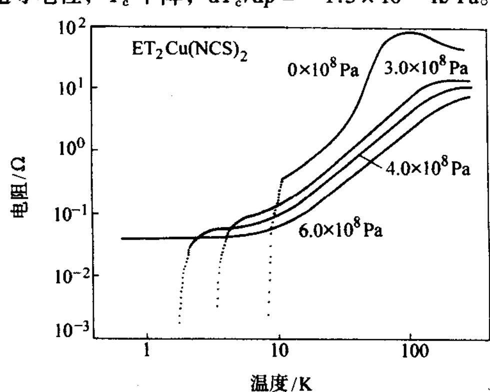


图 13.4-15　κ-（ET)$_2$Cu（NCS)$_2$ 的电阻转变曲线及压力效应

2）超导相变比热容反常　图 13.4-16 是 κ-（ET)$_2$Cu（NCS)$_2$ 在不同磁场下测量的超导相变反常比热容曲线，从相变比热容跳跃 ΔC 可以算出一些重要的物理量。

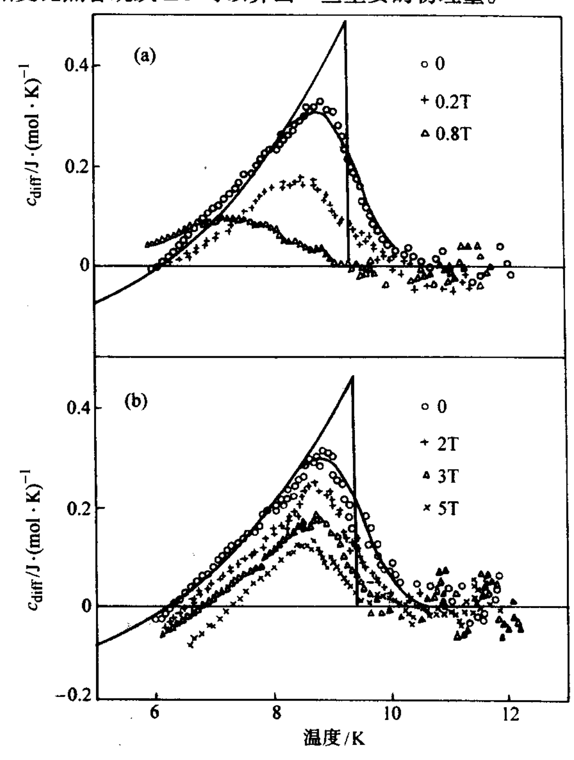


图 13.4-16　κ-（ET)$_2$Cu（NCS)$_2$ 在不同磁场下测量的超导相变反常比热容

实验数据给出 Δc 大约 500 mJ/（mol·K)，正常态比热容

线性项系数 γ 为 25 mJ/（mol·K），因此 $\Delta c/\gamma T_c \approx 2$。隧道谱测量得到 $2\Delta/k_B T_c$ 为 4.5，比 BCS 理论值 3.35 大一些。

1.5 DMIT 盐-阴离子导电

M（dmit)$_2$ 分子可以形成导电很好的化合物，其结构见图 13.4-17。M 代表金属 Ni 或 Pd。它的分子式看起来类似 TTF 的衍生物，只是把 TTF 中间的 C＝C 换成金属原子 M。金属原子 M 的 d 电子轨道与 C＝C 的价电子轨道延伸的方向一样。在组成电荷转移型有机晶体时，M（dmit)$_2$ 是受体，即阴离子。M（dmit)$_2$ 中最高被占用分子轨道（HOMO）的能量与分子最低空余轨道（LUMO）很接近，因此 HOMO 和 LUMO 对电导都有贡献。下面看几个例子。

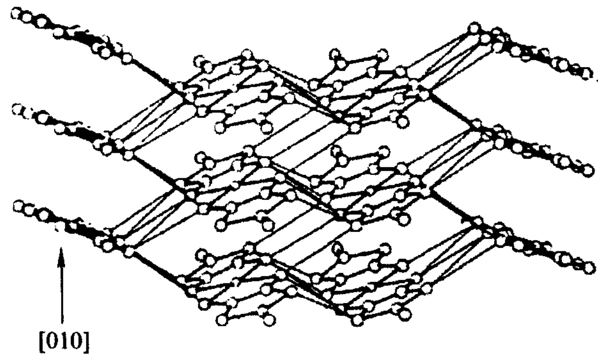


图 13.4-17　M（dmit)$_2$ 结构

1.5.1 TTF [Ni (dmit)$_2$]$_2$

TTF [Ni（dmit)$_2$]$_2$ 在常压下电导率很高，从室温的 300 S/cm到液氦温度的 10^5 S/cm。压力为 57.75×10^2 MPa 时开始超导，随压力增大 T_c 上升。图 13.4-18 是 TTF [Ni (dmit)$_2$]$_2$ 在9.5×10^8 Pa和 12.3×10^8 Pa 压力下的超导转变。该超导体由 Ni（dmit)$_2$ 和 TTF 分子分别沿 b 方向堆砌而成，单斜结构，属 C2/c 空间群（图 13.4-19）。

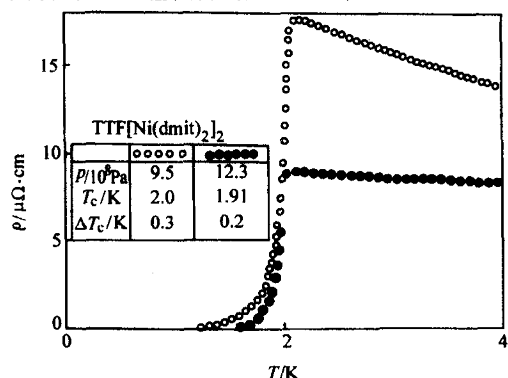


图 13.4-18　TTF [Ni（dmit)$_2$]$_2$ 在 9.5×10^8 Pa 和 12.3×10^8 Pa 压力下的超导转变

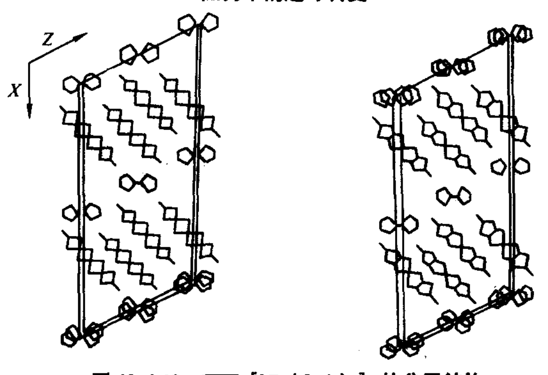


图 13.4-19　TTF [Ni（dmit)$_2$]$_2$ 的分子结构

1.5.2 (CH$_3$)$_4$N [Ni (dmit)$_2$]$_2$

(CH$_3$)$_4$N [Ni（dmit)$_2$]$_2$ 在 3.2×10^8 Pa 的压力下超导转变温度为 3.2 K，在 7×10^8 Pa 压力下 T_c 上升到 5.0 K。在绝对零度和 3.2×10^8 Pa，面内相干长度约 290 nm。阳离子 (CH$_3$)$_4$N 是满壳层，不参与导电。导电主要靠阴离子 Ni (dmit)$_2$。(CH$_3$)$_4$N [Ni（dmit)$_2$]$_2$ 是单斜结构属 C2/c 空际群，a＝1.385 nm，b＝0.649 8 nm，c＝3.605 3 nm，见图 13.4-20。

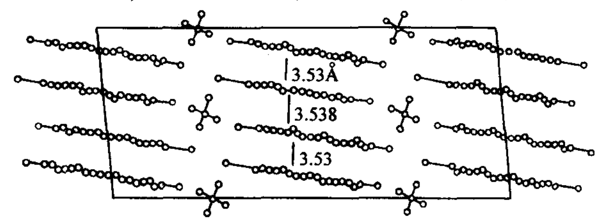


图 13.4-20　(CH$_3$)$_4$N [Ni（dmit)$_2$]$_2$ 的分子结构

1.5.3 α-（EDT _ TTF）[Ni（dmit)$_2$]

α-（EDT _ TTF）[Ni（dmit)$_2$] 是（EDT _ TTF）和 Ni (dmit)$_2$ 之间电荷转移的有机晶体，常压下它在 1.3 K 发生超导转变。给体分子层和受体分子层都在 ab 面上，前者的分子是沿［110］方向堆砌，而后者分子的堆砌方向是［010］，见图 13.4-21。

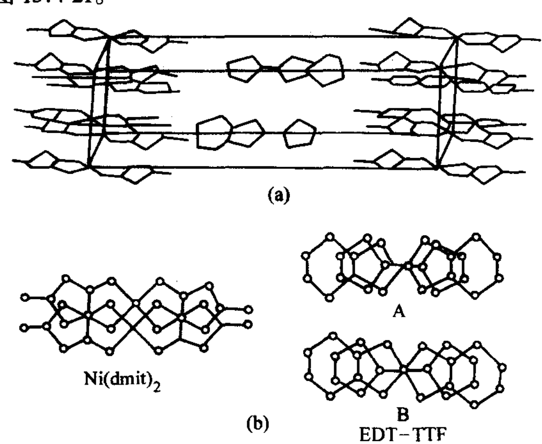


图 13.4-21　α-（EDT _ TTF）[Ni（dmit)$_2$] 的分子结构

图 13.4-22 是 α-（EDT _ TTF）[Ni（dmit)$_2$] 在不同压力下的电阻—温度曲线，随着压力增加，超导转变温度略降低，在 20 K 附近有一个“鼓包”，可能与形成 SDW 有关。

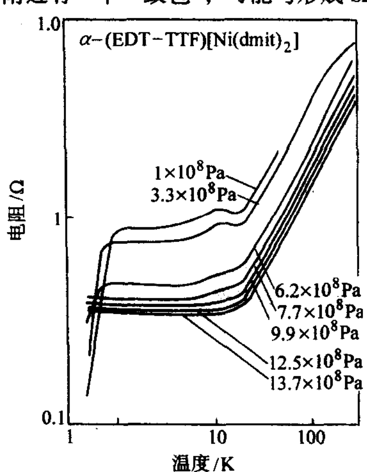


图 13.4-22　α-（EDT _ TTF）[Ni（dmit)$_2$] 在不同压力下的电阻～温度曲线



用磁场下的电阻转变曲线得到的 H_{c2} 如图 13.4-23 所示，它的各向异性很明显。此外，ab 面上的相干长度和 c 方向的相干长度也由较大差别，在 ab 面上 $\zeta_n(0) = 31$ nm，在 c 方向 $\zeta(o) = 2.4$ nm，与晶格常数相近，$c = 27.385 \times 10^{-10}$ m。

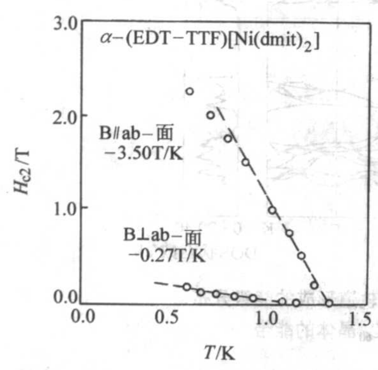


图 13.4-23　α-（EDT_TTF）[Ni（dmit）$_2$] 的 H_{c2} 各向异性

2　富勒烯超导体

1985 年，H. Kroto、R. Curl 和 E. Smally 等在实验室中用电弧的方法制备出大量的 C_{60} 固体粉末。组成 C_{60} 固体的 C_{60} 分子是由 60 个碳原子形成的足球状的圆形团簇，因其特别稳定，称为 C_{60} 分子，也叫富勒烯或巴基球。C_{60} 分子直径为 0.71 nm，包含 12 个五边形和 20 个六边形，见图 13.4-24。

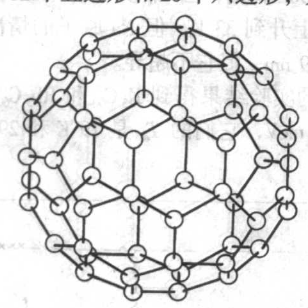


图 13.4-24　C_{60} 分子是由 60 个碳原子形成的足球状的圆形团簇，分子直径为 0.71 nm，包含 12 个五边形和 20 个六边形

2.1　C_{60} 分子晶体的结构

1990 年 C_{60} 固体被制备出来，是一种分子晶体。室温下固体 C_{60} 为面心立方结构（Fm $\bar{3}$m），晶格常数 $a = 1.42$ nm。固体中的 C_{60} 分子在室温下高速旋转，取向无序。在 249 K 发生旋转相变，即 C_{60} 分子的取向有序，晶体结构从面心立方转变为简单立方。

在面心立方 C_{60} 固体中，分子球之间的空体积约占 26%，可供金属离子插入。2/3 的空位是四面体空位，可插入半径为 0.1 nm 的金属离子；另外 1/3 的八面体空间可插入半径为 0.21 nm 的金属离子。若某金属离子 A 填满所有的空位，则形成 A_3C_{60} 晶体，为面心立方结构，见图 13.4-25。若掺杂量过多，结构发生变化，如 A_4C_{60} 为体心四方结构，A_6C_{60} 为体心立方结构。反之，A_1C_{60} 是体心正交结构。

考虑碱金属掺杂的情况，当 A 为碱金属时，A_3C_{60} 是超导的。K、Rb、Cs 的离子半径分别为 0.133 nm、0.148 nm、0.167 nm，随着离子半径的加大，A_3C_{60} 晶体的晶格常数也逐渐增大。碱金属的存在对 A_3C_{60} 分子在晶体中的取向有重要影响，使它的六角形指向 [111] 方向，而碱金属离子贴近六角形的中部。

每个 A_3C_{60} 分子有两个不等价的取向，在低温下这两个

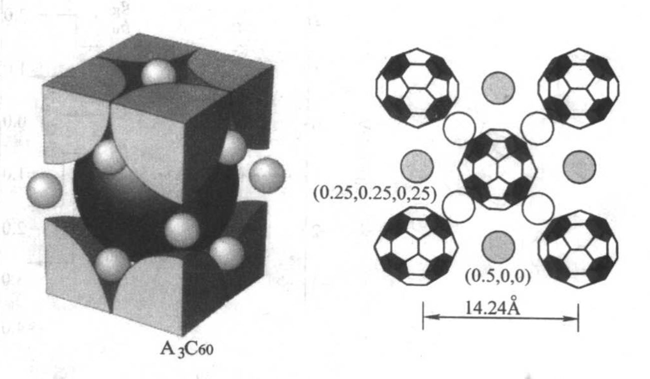


图 13.4-25　A_3C_{60} 分子的结构，金属离子 A 填满所有的空位。右图中空心圆和实心圆分别代表四面体间隙和八面体间隙内的碱金属离子

取向出现的概率一样，是一种无序分布（merohedral disorder）。分子的无序取向在很大程度上影响着电子结构，使态密度曲线上的峰抹平，电子平均自由程减小。

2.2　C_{60} 分子晶体的电子结构

和石墨一样，C_{60} 分子中与导电有关的原子轨道是 p_Z 轨道，Z 代表垂直于 C_{60} 分子球面的方向。C_{60} 分子和石墨的重要区别在于 C_{60} 分子面是弯曲的，这导致 9% 左右的 s 电子进入 p_Z 轨道。每个 C 原子在 C_{60} 分子中属于两个六边形和一个五边形，它与 3 个 C 原子相连接，键长略有不同，见图 13.4-26。相邻两个 C 原子的 p_Z 轨道有交叠，形成 π 键。

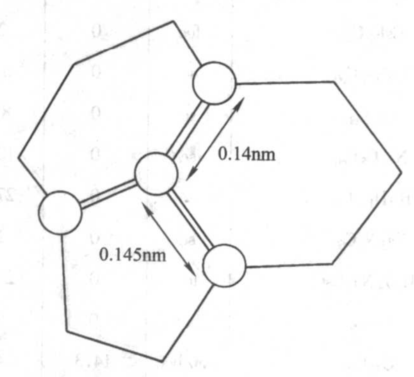


图 13.4-26　每个 C 原子在 C_{60} 分子种属于两个六边形和一个五边形，它与 3 个 C 原子相连接

根据理论计算结果，图 13.4-27 左边是一个 C_{60} 分子中 60 个 C 原子的 p_Z 轨道形成的能级分布、简并情况以及电子在能级上的分布。图 13.3-27 右边是 C_{60} 晶体的能带，在 “HOMO”（最高占据分子轨道）和 “LUMO”（最低未占据分子轨道）之间有一个能隙，因此不导电。掺杂后在能隙上填入电子，形成导带，对导电有贡献。

在掺金属 K 的情况，即 K_xC_{60} 中，电子从 K 原子转移到 C_{60} 分子，具体说是从 K 的 4 s 轨道进入 C_{60} 的导带。K 原子多有利于电导率提高，与掺其他金属相比较，K_3C_{60} 的电导率最大。

2.3　A_3C_{60} 的超导电性

继 K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 的超导电性被发现以来，至今已知有许多 C_{60} 的化合物具有超导电性，混合掺杂的 $RbCs_2C_{60}$ 超导转变温度最高，可高达 33 K，见表 13.4-7。

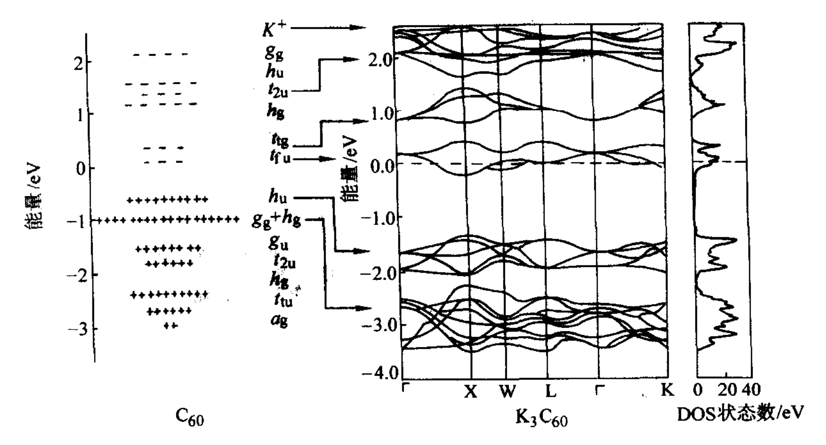


图 13.4-27　左边是一个 C_{60} 分子中 60 个 C 原子的 p_z 轨道形成的能级分布、简并情况以及电子在能级上的分布；右边是 C_{60} 晶体的能带

表 13.4-7　一些 C_{60} 超导体的临界温度和临界压强

材料	对称性	p_c /10^8 Pa	T_c /K	年份
K_3C_{60}	fcc	0	19.3	1991
Rb_3C_{60}	fcc	0	29.6	1991
Cs_2RbC_{60}	fcc	0	33	1991
$CsRb_2C_{60}$	fcc	0	31	1991
Rb_2KC_{60}	fcc	0	27	1991
RbK_2C_{60}	fcc	0	23	1991
CsK_2C_{60}	fcc	0	24	1992
$RbNa_2C_{60}$	sc	0	3.5	1992
Ca_5C_{60}	sc	0	8.4	1992
$Na_2C_5C_{60}$	sc	0	10.5	1992
$RbTl_{1.5}C_{60}$		0	27.5	1992
$Na_3N_3C_{60}$	sc	0	15	1993
$(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$	fcc	0	29.6	1993
Sr_6C_{60}	bcc	0	4	1994
Cs_3C_{60}	bct/bcc	14.3	40	1995
$Na_2Rb_{0.25}Cs_{0.75}C_{60}$		0	9.4	1995
$Na_2Rb_{0.5}Cs_{0.5}C_{60}$		0	8.4	1995
$Na_2Rb_{0.75}Cs_{0.25}C_{60}$		0	5.2	1995
$NH_3K_3C_{60}$	斜方晶	14.8	28	1995
$Yb_{2.75}C_{60}$	斜方晶	0	6	1995
Sm_xC_{60} $(x=30)$		0	8	1995
$K_3Ba_3C_{60}$	bcc	0	5.6	1996
$(HN_3)_{0.5-1}NaRb_2C_{60}$	fcc	0	8 ÷ 12	1996
$(NH_3)_{0.5-1}NaK_2C_{60}$	fcc	0	8.5 ÷ 17	1996
K_x (OMTTF) C_{60} (benzene)		0	18.8	1996
Rb_x (OMTTF) C_{60} (benzene)		0	26	1996
Ba_4C_{60}			7.0	1997
$Rb_3Ba_3C_{60}$	bcc	0	2.0	1997

A_3C_{60} 的超导温度与晶格常数 a_0 有关。晶格常数 a_0 主要取决于四面体间隙处的 A 的原子大小。定性地看，当 a_0 增大时，相邻 C_{60} 分子之间的波函数交叠减少，导致费米面电子态密度上升，按 BCS 理论，$k_BT_c = 1.13\hbar\omega_{ph}\exp(-1/\lambda_{ph})$，因而 T_c 变大。加压使 a_0 变小，引起 T_c 下降，这点也被实验证明，见图 13.4-30b。外加压力对 C_{60} 分子之间的距离有比较大的影响，而对 C_{60} 内部的键影响很小。

从图 13.4-30a 看到，当 a_0 从 0.139 nm 增加到 0.145 nm 时，T_c 从 6 K 上升到 33 K，但 Na 原子的情况例外，Na_3C_{60} 的 a_0 为 0.141 9 nm，但它不超导。

从光电导的实验结果得到 K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 的能隙分别为 3.0 meV 和 3.7 meV，它们的 T_c 是 19 K 和 29 K，见图 13.4-28。

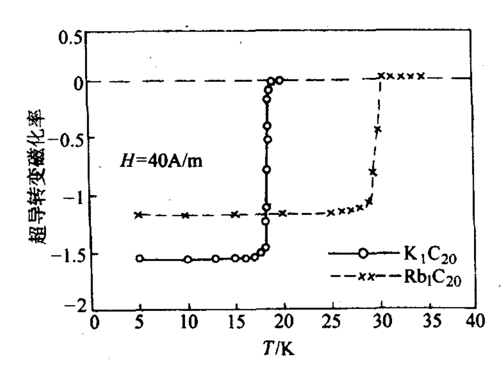


图 13.4-28　K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 的超导转变磁化率曲线

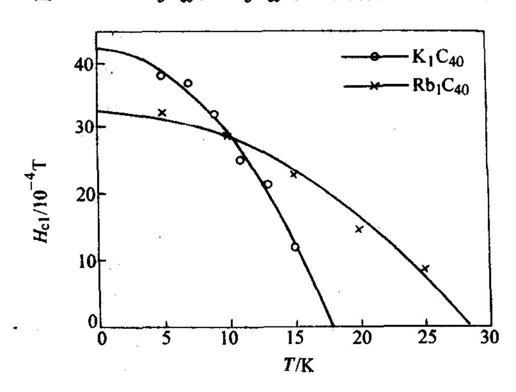


图 13.4-29　K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 的 H_{c1} 与温度的关系满足抛物线关系

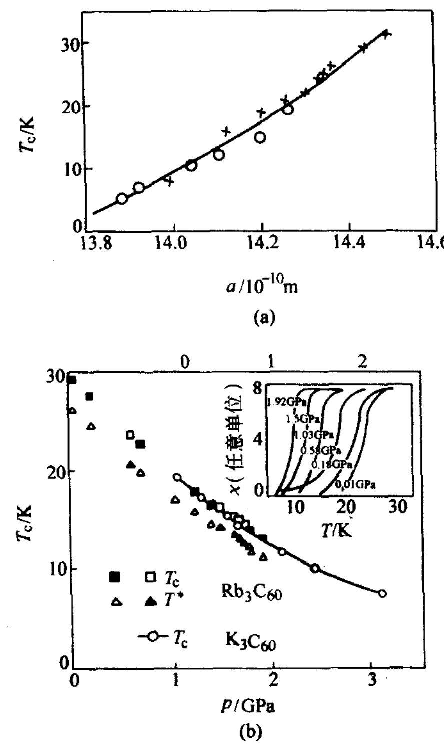


图 13.4-30　A_3C_{60}的超导转变温度 T_c 随着晶格常数的加大而上升（a），随着外加压力的增大而降低（b）

可以导出它们的 $2\Delta/k_BT_c$ 值分别是 3.6 和 2.98。这与弱耦合 BCS 理论值 3.53 接近。

在某一温度下测量磁化强度随磁场的变化，取磁化强度偏离线性时的磁场为下临界场 H_{c1}，则 K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 的 H_{c1} 与温度的关系满足抛物线关系，见图 13.4-29。K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 有关的超导参量示于表 13.4-8。

表 13.4-8　K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 有关的超导参量

参数	K_3C_{60}	Rb_3C_{60}	$RbCs_2C_{60}$
T_c/K	19.3	30	
			32.5
H_{c1} (0) / (1 000/4π) $A\cdot m^{-1}$	42	32	
H_{c2} (0) / (10^6/4π) $A\cdot m^{-1}$	280	380	
			500 ± 30
	175		
ζ_{GL} (0) /nm	3.4	3.0	
	2.1	1.3	
	4.5		
			2.5 ± 0.1
λ_L/nm	800	800	
	480	420	
	600	460	
$2\Delta/k_BT_c$	3.6	3.0	
	5.2	5.3	

3　磁性超导材料

20 世纪 70 年代，一些磁性超导体 MMo_6S_8 和 MMo_6Se_8 被相继发现，（M = Pb、Sn、RE 等，RE 代表稀土元素）。它们的结构首先被 Chevral 等表征，因而叫做 Chevral 相超导体。

此外，Mathias 还报道了另一类稀土三元化合物超导体 $RERh_4B_4$。近十年来，四元超导化合物 $RENi_2B_2C$ 研究得很多。在这些磁性超导体中，f 电子和超导电子（主要是 3d, 4d, 5d 电子）之间的相互作用，导致一些重要的物理现象，如再入超导电性，超导和磁有序共存，磁场诱导超导电性，弱巡游电子铁磁超导电性等。超导和磁有序共存的问题是一个很重要的课题，直到现在都是国际上的研究热点。多数情况是超导和反铁磁有序共存，也有少数是铁磁有序，或螺旋状磁有序。

3.1　MMo_6X_8 化合物（M = Pb，Sn，RE 等，X = S，Se，Te）

3.1.1　晶体结构

几乎所有的 MMo_6X_8 化合物都是六角—菱形结构（hexagonal-rhombohedral）菱角接近 90°，如图 13.4-31 所示。Mo_6 形成八面体，八面体的大小与 M 和 X 元素无关，八面体之间的距离受 X 的原子半径影响。原子 X 把原子 Mo 和 RE 分开，因而 RE 的磁矩对 Mo 的 d 电子影响不致太强。

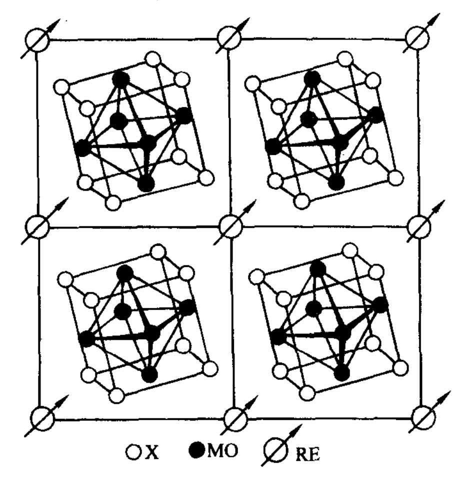


图 13.4-31　MMo_6X_8 化合物的晶体结构

3.1.2　超导电性和磁有序

至今发现的 MMo_6X_8 超导体至少有数十种，它们的超导转变温度以及磁有序的情况列于表 13.4-9。

表 13.4-9　MMo_6X_8 超导体的超导转变温度和磁有序

化合物	T_c/K	T_M（或 T_N）	磁有序的类型：铁磁（F）反铁磁（AF）
$La_{1.0}Mo_6S_8$	6.29		
$Pr_{1.0}Mo_6S_8$	2.55		
$PrMo_6S_8$	3.5 (4.0)	0.05	
$Nd_{1.0}Mo_6S_8$	3.5		
$NdMo_6S_8$	3.3 (3.6)	0.85	AF
$Sm_{1.2}Mo_6S_8$	2.4		
$SmMo_6S_8$	2.9		
$GdMo_6S_8$	1.1 (1.4)	0.85 (0.95)	AF
$GDMo_6S_8$	1.4	0.84	AF

续表 13.4-9

化合物	T_c/K	T_M（或 T_N）	磁有序的类型：铁磁（F）反铁磁（AF）
$Gd_{1.2}Mo_6S_8$	1.4		
$Tb_{1.2}Mo_6S_8$	1.4		
$TbMo_6S_8$	1.45（1.8）	0.90（1.05）	AF
	2.05	1.05	AF
$Dy_{1.2}Mo_6S_8$	1.7		
$DyMo_6S_8$	2.05（2.15）	0.40（0.46）	AF
$Ho_{1.2}Mo_6S_8$	1.25		
$HoMo_6S_8$	2.0（2.15）	0.65（0.75）	F
	2.0	0.67	
$ErMo_6S_8$	1.9（2.2）	0.15（0.22）	AF
	2.2	0.2	
$Tm_{1.2}Mo_6S_8$	1.95		
$TmMo_6S_6$	2.2（2.35）		
$YbMo_6S_8$	9.2（9.5）	2.6（2.75）	
$Yb_{1.2}Mo_6S_8$	8.6		
$Lu_{1.2}Mo_6S_8$	1.95		
$Y_{1.2}Mo_5S_8$	2.10		
$InMo_6S_8$	0.6		
$TiMo_6S_8$	8.7		
$LaMo_6S_8$	8.0		
$GdMo_6Se_8$	5.5	0.8	AF
$ErMo_6Se_8$	6.0	1.1	AF
$TbMo_6Se_8$	5.7	0.95	（复杂）AF
$InMo_6Se_8$	8.1		
$TlMo_6Se_8$	12.2		
$LaMo_6Se_8$	11.4		
$Gd_{1.2}Mo_6Se_8$	5.5	0.8	AF
$Er_{1.2}Mo_6Se_8$	6.2	1.07	AF
$Tb_{1.3}Mo_6Se_8$	5.7	1.03	（复杂）AF
$Y_{1.2}Mo_6Se_8$	6.2		
$LaMo_6Se_8$	12 - 11.4		
$CeMo_6Se_8$	<1.1		
$PrMo_6S_8$	9.2		
$NdMo_6Se_8$	8.5 ~ 8.2		
$Sm_{1.2}Mo_6Se_8$	6.8		
$Eu_{1.2}Mo_6Se_8$	1.1		
$Dy_{1.2}Mo_6Se_8$	5.8		
$Ho_{1.2}Mo_6Se_8$	6.1		
$Tm_{1.2}Mo_6Se_8$	6.3		
$Yb_{1.2}Mo_6Se_8$	5.8		
$Lu_{1.2}Mo_6Se_8$	6.2		
$Cu_2Mo_6Se_8$	5.9		
$Ag_{1.2}Mo_6Se_8$	5.9		
$Sn_{1.2}Mo_6Se_8$	6.8		
$Pb_{1.2}Mo_6Se_8$	6.7 ~ 3.9		
$TlMo_6Se_8$	12.2		
$InMo_6Se_8$	8.1		

此类超导体的临界温度比较高，虽然还比不过二元合金 Nb_3Sn 等，但它们的临界磁场却相当高，如 $PbMo_6S_8$ 的 H_{c2} 约 60 T，是 Nb_3Sn 的两倍。

Chevral 相超导体的最重要的现象是再入超导电性，$HoMo_6S_8$ 就是典型的一个。在 1.82 K 开始进入超导态，在 0.612 K 又回到正常态，有两个超导转变温度，前者为 T_{c1} 后者为 T_{c2}，见图 13.4-32。第二次转变是超导与磁有序竞争的结果，在此温度附近出现铁磁长程有序。

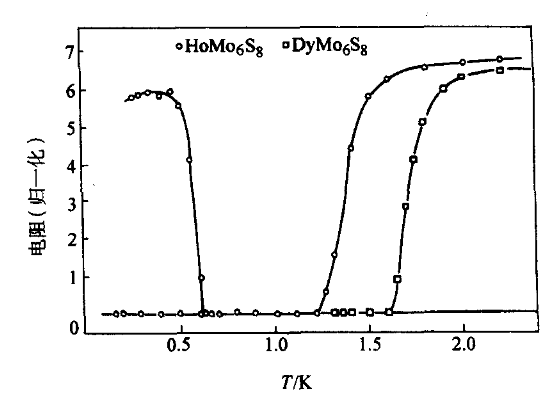


图 13.4-32 $HoMo_6S_8$ 的再入超导电性

与 $HoMo_6S_8$ 类似的 $HoMo_6Se_8$ 虽然在 5.6 K 超导，但直到 40 mK 都未见长程磁有序。在几十种 MMo_6X_8 型超导体中，已发现很多在更低温度下具有长程磁有序，除 $HoMo_6S_8$ 是铁磁有序外，多数是反铁磁结构或更复杂的磁结构。

3.1.3 超导与磁有序共存

Genicon 等和 Tournier 等 1984 年报道认为，即使在进入铁磁状态的 $HoMo_6S_8$ 中，磁畴壁内超导电性仍然存在，直到很低温度（0.15 K），又导致新的超导态。

3.2 （RE）Rh_4B_4 三元化合物超导体

3.2.1 晶体结构

（RE）Rh_4B_4 的结构如图 13.4-33 所示。Rh_4B_4 组成小立方块与 RE 原子形成简单的四方结构，虚线画出的部分是一个元胞，包含两个分子式。

3.2.2 超导电性与磁有序

RE = Y，Nd，Er，Sm，Lu，Tm等的四元化合物（RE）Rh_4B_4 具有超导电性，最高转变温度接近12 K。表 13.4-10 给出这些超导体的超导转变温度和磁转变温度，实验表明$ErRh_4B_4$ 和$TmRh_4B_4$在低温下出现铁磁长程序，$NdRh_4B_4$ 和$SmRh_4B_4$是反铁磁长程序。



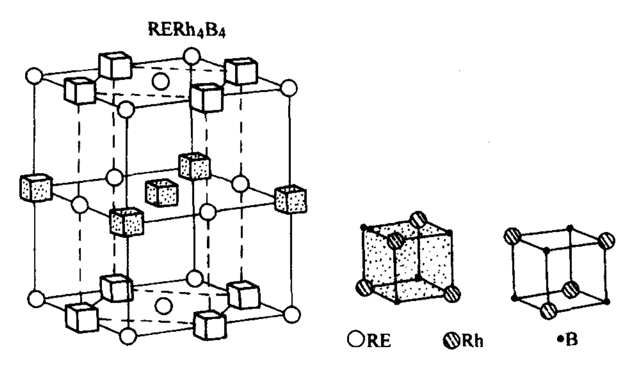


图 13.4-33　(RE) Rh_4B_4 的晶体结构

表 13.4-10　各种 (RE) Rh_4B_4 超导体的超导转变温度和磁转变温度

化合物	T_c/K	T_M (或 T_N)	磁有序类型
YRh_4B_4	11.34		
$NdRh_4B_4$	5.36	1.55 (1.2)	AF
$SmRh_4B_4$	2.51	0.87	AF
$TmRh_4B_4^*$	8.7	0.9	F
$TmRh_4B_4$	9.86	0.4	AF
$LuRh_4B_4$	11.76	—	—
$ThRh_4B_4$	4.34	—	—

磁有序对超导电性产生明显影响，见图 13.4-34。图中显示上临界场随温度的变化情况。四种超导体的共同点是在超导转变温度 T_c 以下，H_{c2} 开始大于零，即开始超导；不同点是：$ErRh_4B_4$ 和 $TmRh_4B_4$ 的 H_{c2} 在温度趋向磁有序温度时就开始下降，而 $NdRh_4B_4$ 和 $SmRh_4B_4$ 的 H_{c2} 在磁有序温度以下呈上升趋势。

在这类超导体中，$ErRh_4B_4$ 的研究比较充分，它在 8.67 K (T_{c1})转变为超导态，在0.93 K (T_{c2}) 又转变为正常态，呈现典型的再入超导电性，见图 13.4-35。H.R.Ott等测量了 $ErRh_4B_4$ 在 T_{c2} 附近的超导序参量以及磁有序的变化过程。可以看出，当磁有序开始出现时，超导序参量 Δ 同时下降，以致重新回到正常态。序参量 Δ 与电阻曲线一样，在 T_{c2} 的相变处都有滞后现象，升温值比降温值高约0.1 K。这是一级相变的特征。

$ErRh_4B_4$ 单晶样品的实验结果与上述多晶样品略有不同，T_{c2} 的升温值和降温值分别为 0.775 K 和 0.710 K，滞后温度约 0.05 K，见图 13.4-36。S.K.Sinha 等从单晶样品的实验得出，在 0.71 K 和 1.2 K 之间超导和铁磁共存，但在空间的不同位置。此温区内磁有序的方式是 10 nm 左右的线性极化正弦波调制结构，调制沿 [010] 方向。随着温度降低，调制的磁矩很快增大，当超导电性完全失去时，调制突然消失而转变为正常的铁磁状态。

1980 年 J.P.Remeika 报道了 $ErRh_{1.1}Sn_{3.6}$ 的再入超导电性，以及超导和磁有序共存的现象。比较在两次超导转变前后的电阻、上临界场、交流磁化率、中子散射强度、比热容等物理量，可以体会出磁有序与超导电性竞争和共存的过程，见图 13.4-37。

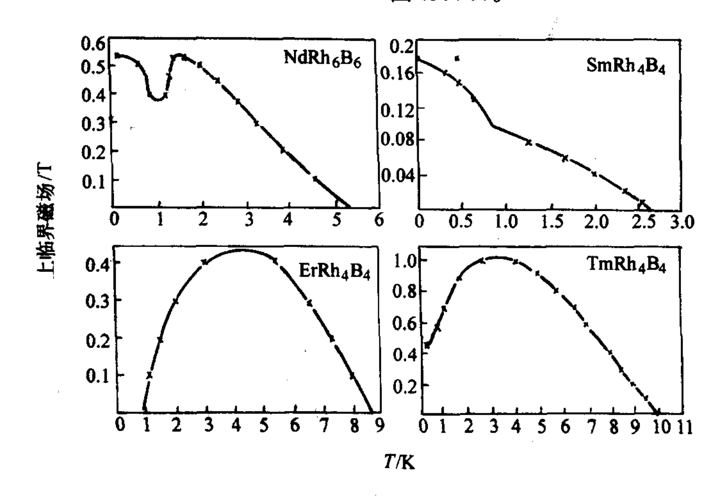


图 13.4-34　磁有序对超导电性产生明显影响

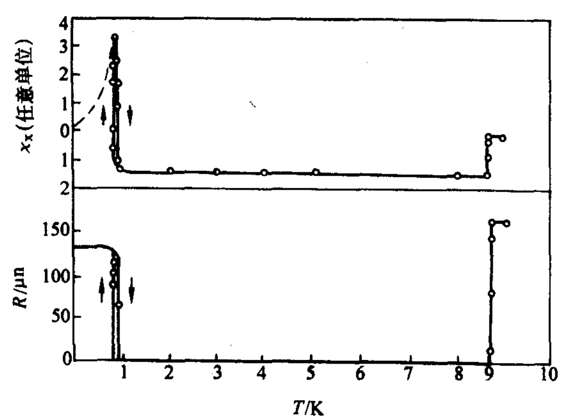


图 13.4-35　$ErRh_4B_4$ 的再入超导电性

3.3　$RENi_2B_2C$ 四元超导化合物

3.3.1　晶体结构

所有 $RENi_2B_2C$(RE = Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) 为体心四方结构，空间群(I4/mmm)，如图 13.4-38 所示，Ni_2B_2 层（即导电层）之间被 RC 层相隔（RE 为稀土元素）。图 13.4-39 是 $RENi_2B_2C$ 的室温晶格常数和元胞体积与稀土元素原子半径的关系。元胞是高度各向异性，$c/a\approx3$，c 随原子半径的增大而减小，同时 a 随原子半径近于线性增大，但 RE = Ce 的化合物例外，因此图中假设 Ce 为 +3 和 +4 的混合价态。

值得注意的是，在 $LuNi_2B_2C$ 中 Ni-Ni 之间的距离 (0.244 9 nm) 比金属 Ni (0.249 2 nm) 还要小，这对导电十分有利。

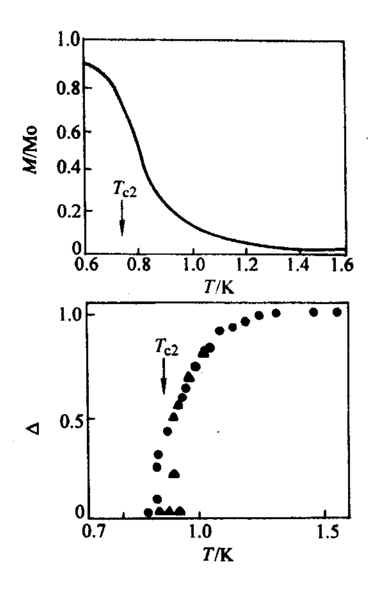


图 13.4-36 $ErRh_4B_4$ 单晶在升温和降温时的超导转变温度不同

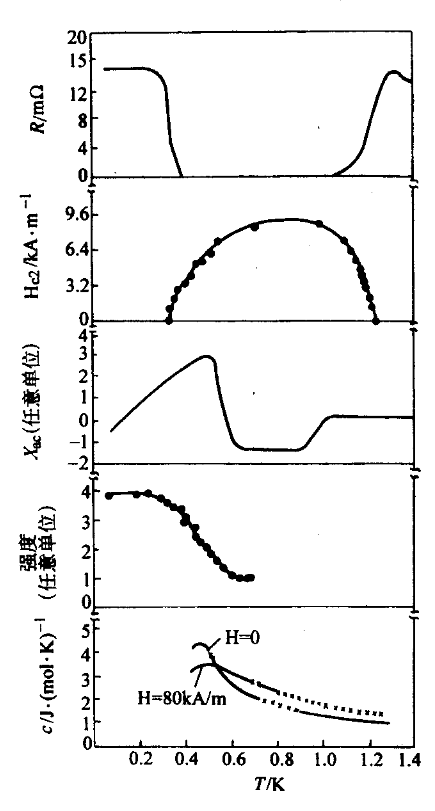


图 13.4-37 $ErRh_{1.1}Sn_{3.6}$ 的再入超导电性

$RENi_2B_2C$ 中 B-Ni-B 的夹角随 RE 的大小而改变，从 $LuNi_2B_2C$ 的108.8°到 $LaNi_2B_2C$ 的102°。B-Ni-B夹角的大小影响电子结构，从而影响化合物的超导电性。

3.3.2 磁有序和超导电性

四元金属间化合物超导体与三元化合物的不同之处在于某些稀土元素和过渡元素的搭配使超导有序和磁有序共存，且 $T_C \approx T_N$。这表明超导凝聚能与磁交换能相近，为我们深入认识超导和磁有序相互作用提供很好的研究体系。T_N 高说明稀土离子磁矩之间不是偶极子相互作用而是通过传导电子为媒介的RKKY间接交换相互作用，离子磁矩与传导电子自旋的耦合较强。

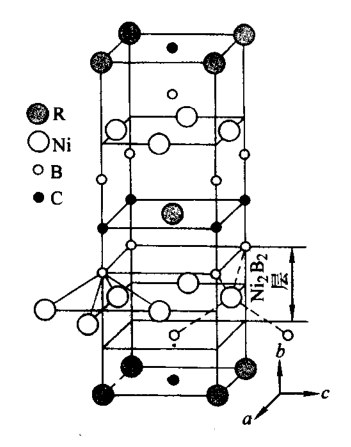


图 13.4-38 $RENi_2B_2C$ 的为体心四方结构，Ni_2B_2 层（即导电层）之间被 RC 层相隔（R = RE 为稀土元素）

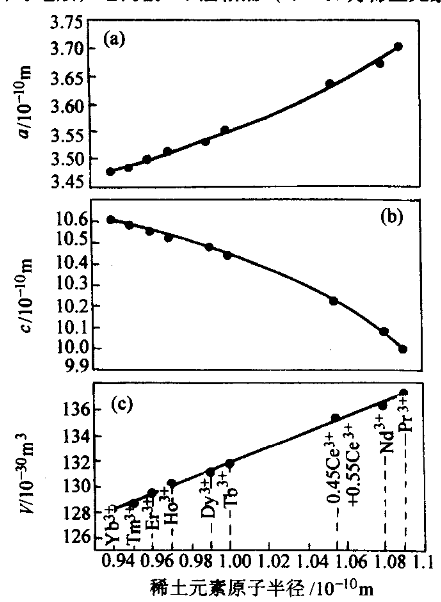


图 13.4-39 $RENi_2B_2C$ 的室温晶格常数和元胞体积与稀土元素原子半径的关系

理论上 T_C 和 T_N 都和稀土离子洪德基态的 de Gennes 因子 DG 有关。DG = $(g-1)^2 J(J+1)$，g 为 Lande 因子，J 为总角动量。图 13.4-40 是各稀土元素化合物的 de Gennes 因子及其决定的 T_C 和 T_N 之间的比较。定性地看，从重稀土元素 Lu 到较轻稀土 Tb，磁性逐渐增强，超导电性逐渐减弱。Gd 以外的轻稀土化合物都不超导，但 $CeNi_2B_2C$ 例外，是超导的，其原因可能与 Ce 的混合价态有关。

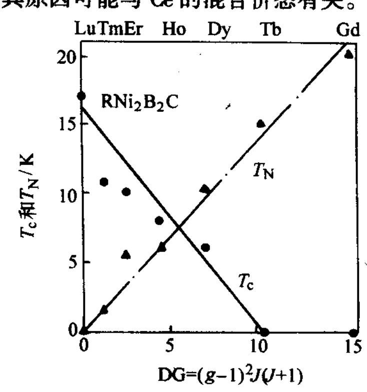


图 13.4-40 T_c 和 T_N 和稀土离子洪德基态的 de Gennes 因子之间的关系

（1）非磁性超导体 YNi_2B_2C 和 $LuNi_2B_2C$

除 YNi_2B_2C 和 $LuNi_2B_2C$ 外，$ScNi_2B_2C$ 和 $ThNi_2B_2C$ 也是非磁性超导体，因前者不稳定，后者为放射性元素，所以研究比较少。

实验表明，$RENi_2B_2C$ 的电子行为是 3 维性的，而不同于铜氧化物的 2 维特性。图 13.4-41 是 YNi_2B_2C 单晶各方向的正常态电阻-温度关系，基本上是各向同性的。

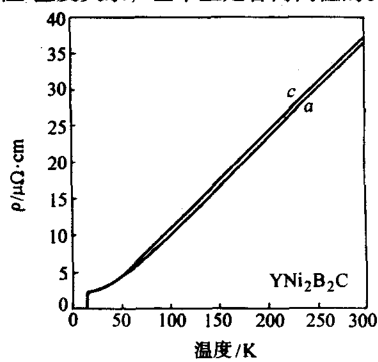


图 13.4-41　YNi_2B_2C 单晶各方向的电阻—温度关系

根据 BCS 理论，超导转变温度与费米面电子态密度有关

$$T_c = 1.13\theta_D \exp\left[\left(-1/N(E_F)V\right]\right.$$

理论计算表明，YNi_2B_2C 的费米面态密度较大，来自于 Ni3d、Y5d、B2p 和 C2p 电子，其中 Ni3d 对态密度的贡献最大。YNi_2B_2C 的 B 同位素效应很明显，见图 13.3-42。然而却观察不到 C 的同位素效应。其原因可从下面的事实理解，即 B 在导电层 Ni_2-B_2 上，而 C 在绝缘层 Y-C 上。

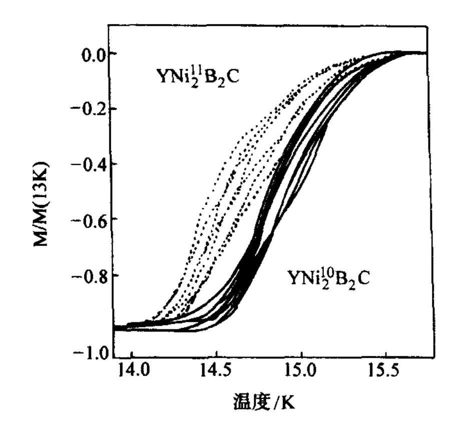


图 13.4-42　YNi_2B_2C 的 B 同位素效应

YNi_2B_2C 和 $LuNi_2B_2C$ 的有关参数列于表 13.4-11。

表 13.4-11　YNi_2B_2C 和 $LuNi_2B_2C$ 的有关参数

性质	YNi_2B_2C	$LuNi_2B_2C$	性质	YNi_2B_2C	$LuNi_2B_2C$
T_c/K	15.5[a]	16.5[a]	$N(E_F)$ / (1/eV)	4.31[g]	4.05[g]
$\mu_0 H_{c2}$/T	11[b]	7.5[b]，9[F]	$v_F/10^5\ ms^{-1}$	0.85…3.8[h]，4.2[l]	0.96…3.7[b]，4.2[l]
$\mu_0 H_{c1}$/mT	30[c]，8[e]	30[c]，80[f]	λ_{ph}	0.9[c]，1.20[j]	0.75[c]，122[j]
$\mu_0 H_c$/T	0.23[c]	0.31[c]，0.54[r]	μ^*	≈0.1[b]，0.13[j]	≈0.1[b]，0.13[j]
ξ（0）/nm	8[d]，10[e]，5.5[j]	6[d,f]	θ_D/K	490[c]	360[c]
λ（0）/nm	120[4]，350[e]	130[d]，71[t]	Δ（0）/meV	2.2[h]	2.2[h]
κ（0）	15[d]，35[c]	22[d]，12[f]	Δ（0）/$\kappa_B T_c$	2.1[c]，1.7[h]	2.2[c]，1.7[h]
$\Delta c/mJ\cdot mol^{-1}K^{-1}$	460[c]	695[c]	l/nm	3.3[k]	70[f]，29[k]
$\gamma/mJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}$	18.5[c]	19.5[e]，35[f]	RRR	43[b]	27[b]，44[i]
$\Delta C/\gamma T_c$	1.77[c]	2.21[c]	T_D/K	2.8[h]	4[b]

表 13.4-11 中各符号说明：T_c 为超导转变温度；H_{c2}、H_{c1} 和 H_c 分别为 $T=0$ 时的上临界场、下临界场和热力学临界场：ζ（0）为相干长度；λ（0）为穿透深度；κ（0）为 G-L参量；$\triangle c$ 为超导转变时的比热容跃变；γ 为正常态 Sommerfeld 常数；$N(E_F)$ 为 Fermi 面态密度；v_F 为 Fermi 速度；λ_{ph} 为电子-声子耦合常数；μ^* 为库仑势；θ_D 为 Debye 温度；$\triangle$（0）为准粒子能隙（$T=0$）；l 为平均自由程；RRR 为剩余电阻比 ρ（300 K）/ρ（$T=T_c$）；T_D 为 Dingle 温度。

（2）磁性超导体 $RENi_2B_2C$ 的磁结构与超导电性

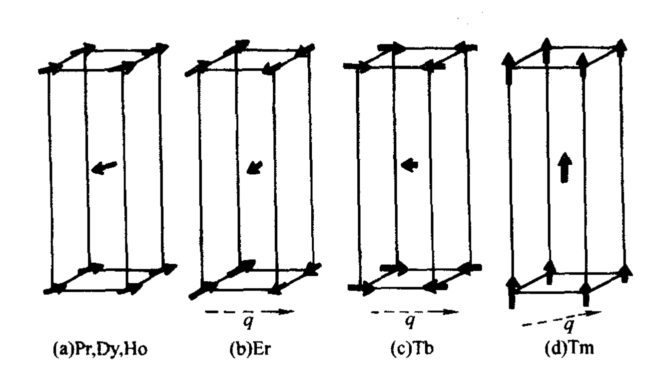
$RENi_2B_2C$ 超导体的基态磁结构比较复杂，且反铁磁排列者居多，也有铁磁和螺旋排列等。每个磁矩的取向是磁矩之间的交换作用和晶格电场对该离子作用的竞争结果。有的情况（如 $HoNi_2B_2C$）在不同的温区会出现几个不同的磁有序相。图 13.4-43 给出各种基态磁结构的例子。

在 $RENi_2B_2C$ 中各稀土离子本身的性质通过不同的实验确定并在表 13.4-12 中列出。表中 n 为 4f 电子数，S 为总自旋，L 为总轨道角动量，J 为总角动量，g 为 Lande 因子，DG 为 de Gennes 因子，α_J 为第二 Stevens 系数，μ_p 为顺磁磁矩，μ_s 为饱和磁矩，$\langle\mu\rangle$ 为实验给出的平均磁矩。

一般情况下，稀土离子磁矩的方向或者平行于 c 轴，或者垂至于 c 轴，这主要由晶格场决定。相邻磁矩的排列是同方向还是反方向，则取决于它们之间的交换作用（RKKY 相互作用）。有时相邻磁矩的方向既不是平行，也不是反平行，在 RKKY 交换相互作用和晶格场的共同作用下，相邻磁矩方向逐渐偏离，使稀土磁矩系统形成螺旋式磁结构。如 $HoNi_2B_2C$在温度高于 T_N 时就出现这种情况。还有一种情况，即由于磁矩和传导电子自旋以及晶格场之间相互作用，形成反铁磁自旋波。自旋波周期与晶格常数可能是公度的也可能是非公度的，晶格场的作用倾向于公度，而 RKKY 作用倾向於非公度。

下面介绍几种有代表性的 $RENi_2B_2C$ 磁性超导体，分析磁有序和超导电性共存的不同类型。

1）$DyNi_2B_2C$　温度降低时 $DyNi_2B_2C$ 先发生反铁磁相变（$T_N=11$ K），在反铁磁的背景中出现超导有序相（$T_c=6.3$ K）。$DyNi_2B_2C$ 的基态磁结构如图 13.4-43a 所示，在 $a-b$ 面上，磁矩同方向，平行于［110］，呈铁磁排列；相邻 $a-b$面的磁矩方向为反平行，呈反铁磁排列。



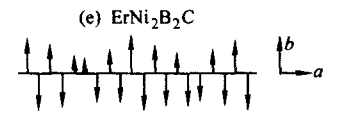


图 13.4-43 RNi_2B_2C 不同类型的基态磁结构

(a)：R = Pr，Dy，Ho 情况的公度反铁磁结构；
(b) ~ (d)：R = Er，Tb，Tm 情况的非公度反铁磁结构（自旋密度波 SDW），其传播矢量 q 在 (a，b) 面上；
(b)：磁矩在 (a，b) 面上，$\perp q$；(c)：磁矩在 (a，b) 面上，$/\!/ q$；(d) 磁矩 $/\!/ c$，$\perp q$；(e)：$ErNi_2B_2C$ 的非公度自旋密度波

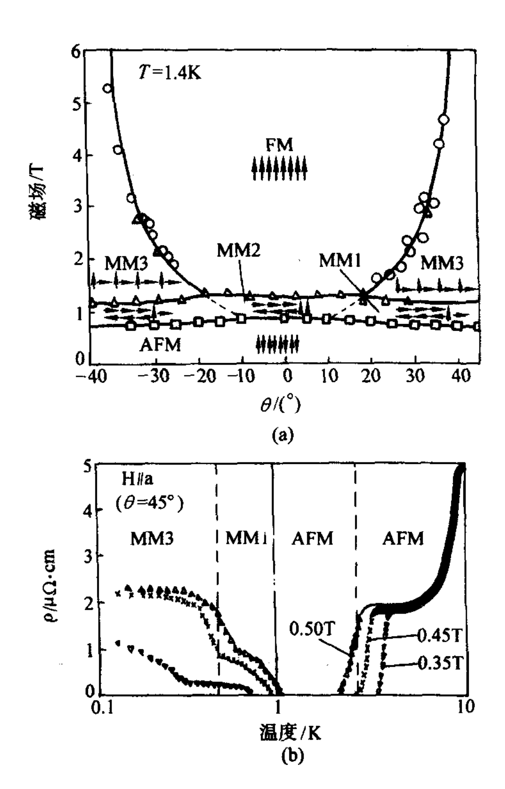


图 13.4-44 (a) 在不同方向和强弱的磁场中 $DyNi_2B_2C$ 磁结构示意图；(b) 磁场平行於 a 轴时，电阻变化显示超导再入现象

表 13.4-12 稀土离子的性质

R^{3+}	Hund 定则量子数 n	S	L	J	g	DG	α_J (10^{-2})	μ_P (μ_B)	μ_s (μ_B)	(μ) (μ_B)	$\parallel c$ $\perp c$
Ce	1	1/2	3	5/2	6/7	0.18	−5.71	2.5	2.1	0	
Pr	2	1	5	4	4/5	0.80	−2.10	3.6	3.2	0.81	⊥
Nd	3	3/2	6	9/2	8/11	1.8	−0.64	3.6	3.3	2.10	⊥
Sm	5	5/2	5	5/2	2/7	4.56	4.13	0.85	0.7	0.6	∥
Gd	7	7/2	0	7/2	2	15.8	0	7.9	7	7	⊥∥
Tb	8	3	3	6	3/2	10.5	−1.01	9.7	9	7.8	⊥
Dy	9	5/2	5	15/2	4/3	7.1	−0.64	10.7	10	8.5	⊥
Ho	10	2	6	8	5/4	4.5	−0.22	10.6	10	8.6	⊥
Er	11	3/2	6	15/2	6/5	2.6	0.25	9.6	9	7.2	⊥
Tm	12	1	5	6	7/6	1.2	1.01	7.6	7	3.4	∥
Yb	13	1/2	3	7/2	8/7	0.32	3.17	4.5	4	0	
Lu	14	0	0	0	—	0	0	0	0	0	

在磁场中磁结构有变化，磁场的方向和强弱都对磁结构有很大的影响。图 13.4-44a 是在不同方向和强弱的磁场中磁结构示意图。从图 13.4-44b 中 R－T 曲线看出，当磁场为 0.45 T 时，在 1 ~ 3 K 的温区，超导有序和反铁磁有序同时存在。比较前面提到的 $ErRh_4B_4$，降温时先出现超导有序，在更低温度下，磁有序出现，同时超导有序被破坏，两种有序都可以出现在同一个材料中，但并不能同时出现。

2) $HoNi_2B_2C$　$HoNi_2B_2C$ 是磁结构最复杂的磁性超导体，超导转变温度 8 K 左右，它在没有外磁场的情况下存在 3 种不同类型的磁结构。第一个磁有序状态差不多和超导有序同时出现，此种磁结构如图 13.4-45b 所示，是沿 c 方向的非公度螺旋结构，即相邻磁矩方向不是转 180°，而是 163.4°。这是晶格场和 RKKY 相互作用竞争的结果，调制矢量为 (0，0，0.916)。当温度降到 T_N = 5.2 K，转变为公度的反铁磁结构，即 a-b 面上磁矩铁磁相关，沿 c 方向反平行排列，见图 13.4-45a。此外，在稍高于 T_N 的一个小的温区内又出现 a 方向调制的非公度反铁磁结构，调制矢量为 (0.58，0，0)，见图 13.4-45c。

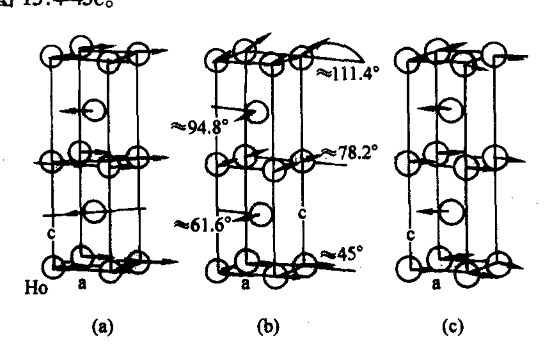


图 13.4-45 $HoNi_2B_2C$ 在没有外磁场的情况下存在 3 种不同类型的磁结构

从图 13.4-46 $HoNi_2B_2C$ 的电阻转变曲线可以看出，在 5 K附近呈现类再入现象，磁场越强，这里出现的电阻越大。温度再降低时电阻又变小，重新进入超导态。前面提到，8 K以下有三种磁结构，加磁场后磁结构更为复杂。实际上超导有序与磁有序一直在竞争，或者说磁有序始终对超导有破坏作用，但不同的磁结构破坏作用不一样。稍高于 T_N 的温区内所出现的 a 方向调制非公度反铁磁结构，对超导破坏较强，导致电阻出现。其他两种磁结构都是在 c 方向调制，对超导电性影响较小，因而与超导共存。这与超导电子在 Ni_2B_2 层，即 a-b 面上运动有关。



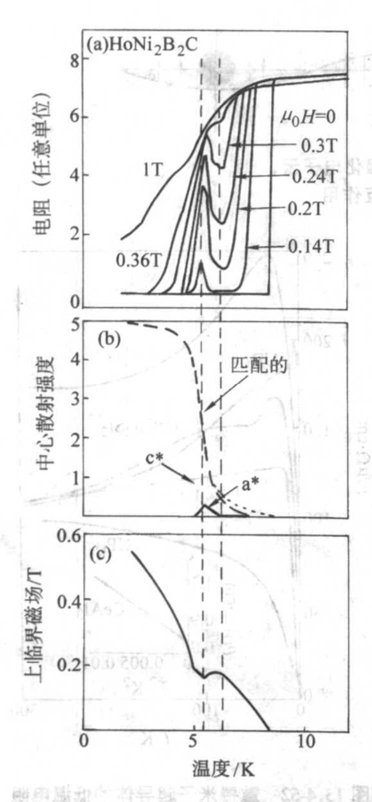


图 13.4-46　不同磁场下 $HoNi_2B_2C$ 的电阻转变曲线

4　重费米子超导体

4.1　重费密子超导体的特征

重费米子在这里指的是重电子。金属中的导电电子比真空中的电子要“重”，这是因为导电电子受到周围的环境（离子、其他电子等）对它的相互作用，运动起来不是完全的自由，自己变得“重”了。不同金属中的电子“重”的程度不一样，换句话说它们的“有效质量”不同。最重的电子比自由电子要“重”1 000 倍左右。

怎样知道电子的轻重呢？一个直接的办法就是测量金属的低温比热容。一般金属的低温比热容包括两部分，电子比热容和晶格比热容，即：$C_V = \gamma T + \beta T^3$。电子比热容和温度是呈线性关系，系数 γ 和电子的有效质量成正比。贵金属（铜、银、金）的 $\gamma = 0.7\ \mathrm{mJ/mol\cdot K^2}$，而最典型的重电子超导合金之一 $CeCu_2Si_2$ 的 γ 在低温下约为 1 000 $\mathrm{mJ/mol\cdot K^2}$，可见其电子确实很重。图 13.4-47 是 $CeCu_2Si_2$ 的低温比热容曲线，采用 C_V/T 为纵坐标，T^2 为横坐标，高温部分直线的斜率就是 β，可以算出金属的德拜温度，而直线延长线在纵坐标上的截距就是 γ。从实验曲线还可以看出，在高温时，电子的有效质量并不是很大，但随着温度的降低，有效质量则越来越大。

目前已发现的重费米子超导体已有几十种，其中多数是 Ce 或 U 的化合物，如 $CeCu_2Ge_2$、$CeCoIn_5$、UPt_3、UBe_{13} 等。重费米子超导体在低温下有多种可能的基态，除了超导态外，在一定的压力、磁场或掺杂的情况下可能变为磁有序态，非费米液体态等基态；还有一些重费米子化合物在常压下不超导，而在高压下超导。决定基态性质的主要因素是近藤相互作用和 RKKY 相互作用的竞争。由于重费米子系统的基态可通过调节成分、外磁场或压力来改变，是研究量子相变和非费米液体现象的极好系统。

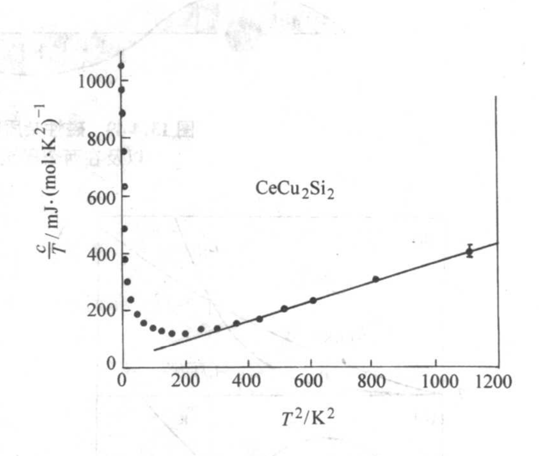


图 13.4-47　$CeCu_2Si_2$ 的低温比热容曲线

1）近藤相互作用　Ce 或 U 具有局域磁矩，在降温时传导电子和磁性原子相互靠近时发生交换相互作用，其效果是传导电子的自旋和磁性原子的自旋方向相反，并且使磁矩逐渐被抵消，见图 13.4－48。磁矩开始被抵消的温度叫做近藤温度，或 Kondo 温度 T_K。T_K 是含有局域磁矩的金属或合金系统的一个特征物理量，$k_B \cdot T_K$ 代表近藤相互作用能的大小，这里 k_B 是玻尔兹曼常数。

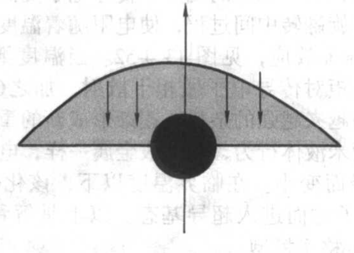


图 13.4-48　局域磁矩与传导电子自旋的相互作用

2）RKKY 相互作用　在重电子系统中除了近藤相互作用外还存在 RKKY 相互作用，即以极化的传导电子云为媒介的间接交换相互作用。如图 13.4-49 所示，两个相邻的局域磁矩（如 $CeCu_2Si_2$ 中的 Ce 原子磁矩）通过极化电子云呈反平行排列，整个 Ce 点阵则形成反铁磁长程有序系统。

在重电子系统中 RKKY 相互作用与近藤相互作用同时存在，前者促使系统形成长程有序反铁磁基态，而后者让局域磁矩消失而成为费米液体基态或超导基态。显然，RKKY 相互作用与近藤相互作用在竞争，谁的能量大谁就起主导作用。理论研究告诉我们，两种相互作用能都取决于局域磁矩和传导电子之间的交换作用常数 J，但它们的函数关系不同，见图 13.4-50。$E_K = k_B T_K \propto \exp(-1/J)$，而 $E_{RKKY} = k_B T_N \propto J^2$。当 $J > J_C$ 时，$E_K > E_{RKKY}$，在局域磁矩尚未形成长程序之前，已开始被抵消，因此在低温下是非磁的费米液体基态；当 $J < J_C$ 时，$E_{RKKY} > E_K$，局域磁矩先形成反铁磁有序，并一直保持到最低温度。这里 J_C 是临界值。

4.2　Ce 基化合物重费米子超导体

最早发现的重费米子超导体是 $CeCu_2Si_2$，高压下超导的还有 $CeCu_2Ge_2$、$CeRh_2Si_2$、$CePd_2Si_2$、$CeNi_2Ge_2$；20 年后又发现另一类常压下超导的 Ce 基化合物重费米子超导体 $Ce_nM_mIn_{3n+2m}$。研究得比较多的是 $CeCoIn_5$ 和 $CeIrIn_5$。

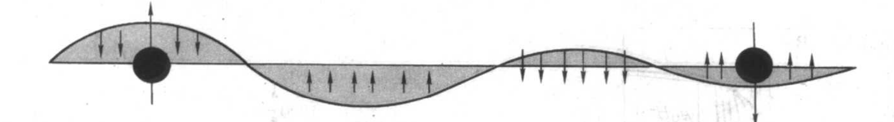


图 13.4-49　磁性杂质附近的 Friedel 振荡和极化电子云，以及在两个局域磁矩之间的 RKKY 相互作用

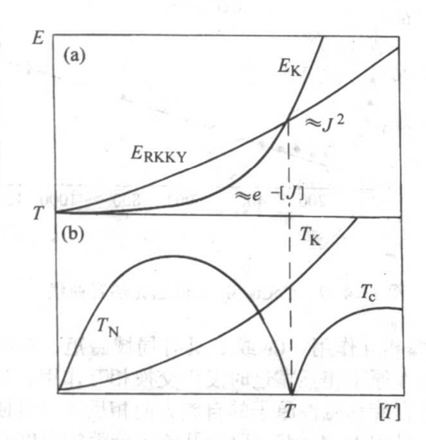


图 13.4-50　Doniach 相图

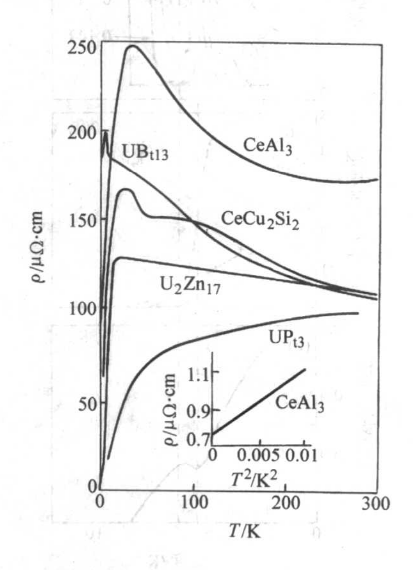


图 13.4-52　重费米子超导体的低温电阻

4.2.1　$CeCu_2Si_2$

$CeCu_2Si_2$ 及其他Ce-122化合物的结构是四方结构，空间群为I4/mmm，如图 13.4-51 所示。在 $CeCu_2Si_2$ 中Ce的4f电子基本上是局域的，具有稳定的磁矩。传导电子受到局域磁矩散射时，发生自旋翻转中间过程，使电阻随着温度的降低而增大，这叫做Kondo效应，见图 13.4-52。当温度继续降低时，周期分布Ce磁矩对传导电子做相干散射，加之Ce的f电子与传导电子之间越来越强的杂化，逐渐形成新的重电子杂化能带，表现出费米液体行为，和一般金属一样，电阻又随温度的进一步下降而变小。在临界温度以下，该化合物因形成BCS型超导电子对而进入超导基态。以上是解释 $CeCu_2Si_2$ 低温性质的Kondo格子模型。

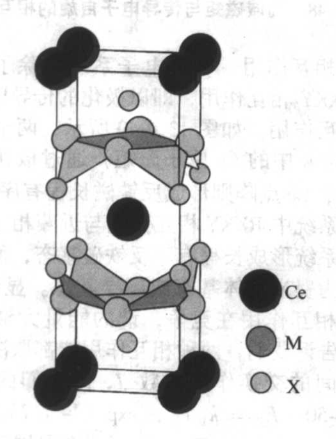


图 13.4-51　$CeCu_2Si_2$ 的结构

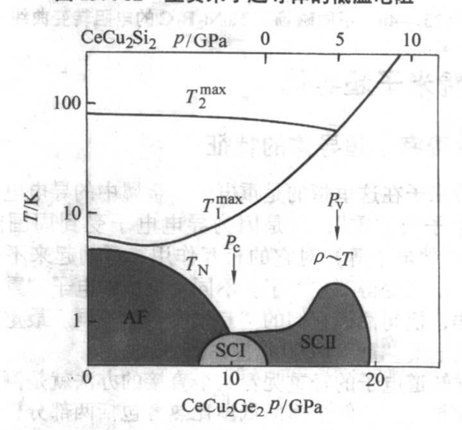


图 13.4-53　$CeSu_2Si_2$ 和 $CeCu_2Ge_2$ 的 $P\sim T$ 相图

用Ge逐渐替代Si，即 $CeCu_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$，当 x 超过某临界值后，基态性质发生改变，从超导态变为反铁磁基态。原子Ge比原子Si大，掺Ge使Ce-Ce间距加大，相当于给样品加了负压，此时Ce的磁矩也随之而加大，为1.05 μ_B（在 $CeCu_2Si_2$ 中Ce的磁矩只有0.1 μ_B），到一定程度时，反铁磁长程有序出现，而取代超导电性。反过来考虑，若将 $CeCu_2Ge_2$ 外加一正压力，它的性质向 x 减小的方向变化，反铁磁逐渐被抑制，在一定压力下变为超导基态，见图 13.4-53。在12 GPa的压力下，$CeCu_2Ge_2$ 的性质与零压下的 $CeCu_2Si_2$ 相当。基态的改变可用Doniach相图来理解，除了原子磁矩变化外，在掺杂或加压时也改变了交换常数 J；对 $CeCu_2Si_2$ 加磁场，其效果又相当于掺 Ge，即从超导基态变为反铁磁基态。实验表明，随着外磁场加大，$CeCu_2Si_2$ 先后出现两个磁有序基态：A 相和 B 相，见图 13.4-54。反铁磁长程磁有序实际上是一种非公度自旋密度波（SDW）。SDW 产生的原因是巡游的重电子费米面具有镶嵌特征（nesting）。所谓镶嵌特征可以理解为以下的描述：$CeCu_2Si_2$ 的费米面如同轴向沿 c 方向的柱体，柱体的侧面是曲面，从图 13.4-55 可以看出，如果把费米面向斜上方平移一个矢量 τ，左下方有一块接近平的费米面与右上方一块对应的费米面重合。由于这样的特征，费米面上相当部分的电子可以通过和晶格的相互作用而跳到相对应的位置，而形成晶格中周期分布的畸变以及相同波矢的电荷密度波（CDW）或自旋密度波（SDW），同时在费米面上打开相应的能隙。如果不加磁场，当温度升高时，$CeCu_2Si_2$ 从超导态变为反铁磁 SDW 态，并且有一个小的共存区，见图 13.4-54b。图 13.4－54b 与图 13.4-54a 中的相界是测量不同



的物理量确定的，因而相变温度略有差别。

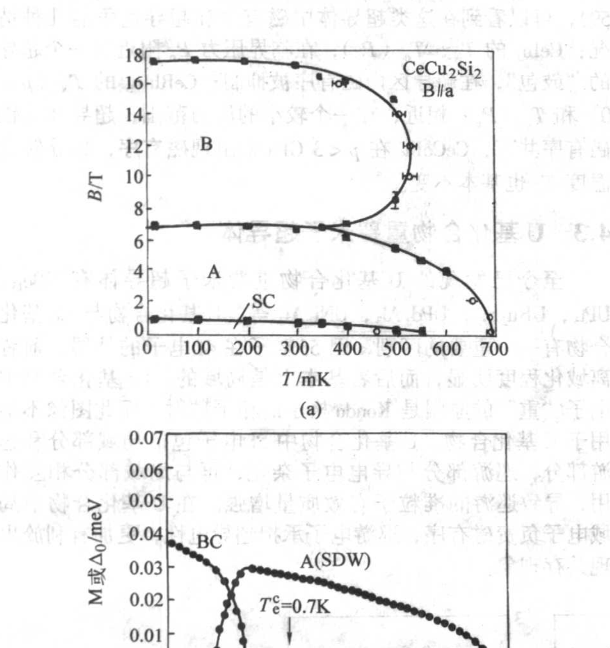


图 13.4-54　(a) $CeCu_2Si_2$ 的 $B \sim T$ 相图；(b) 在 $CeCu_2Si_2$ 中超导与反铁磁自旋密度波共存

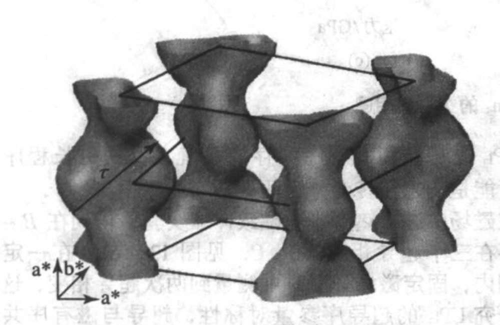


图 13.4-55　$CeCu_2Si_2$ 的费米面形状

类似 $CeCu_2Si_2$ 和 $CeCu_2Ge_2$ 结构的超导体还有 $CePd_2Si_2$、$CeNi_2Ge_2$ 和 $CeRh_2Si_2$，它们的低温电子比热容、Neel 温度、Ce 离子磁矩、超导转变温度以及压力下的超导转变温度列于表 13.4-13 中。

表 13.4-13　重费米子超导材料的物理性能

材料	γ/mJ·(mol·K²)⁻¹	T_N/K	μ/μ_B	T_c $(p=0)$/K	$T_c^m(p_m)$/K
$CeCu_2Si_2$	700	0.8	0.10	0.7	2.3 (3 GPa)
$CeCu_2Ge_2$	1 200[1]	4.3	1.05	—	1.7 (16 GPa)
$CeNi_2Ge_2$	350	—	—	—	0.4 (2.2 GPa)

材料	γ $(p=0)$/mJ·(mol·K²)⁻¹	T_N/K	μ/μ_B	T_c^m (p_m)/K	p_m/GPa
$CePd_2Si_2$	250	10	0.62	0.4	2.71
$CeRh_2Si_2$	23	36	1.42	0.4	1.05

4.2.2　$Ce_nM_mIn_{3n+2m}$ (M = Co, Ir, Rn)

化合物 $Ce_nM_mIn_{3n+2m}$ 是由 n 层 $CeIn_3$ 和 m 层 MIn_2 组成的，其中有的在常压下超导，如 $CeCoIn_5$、$CeIrIn_5$ 等（表 13.4-14）；有的在常压下是反铁磁而在一定压力下超导，如 $CeRhIn_5$、Ce_2RhIn_8、Ce_2CoIn_8 等。

至今研究得较多的是 $CeCoIn_5$，它是四方结构，如图 13.4-56 所示，较容易获得单晶，临界温度较高（T_c = 2.3 K）。

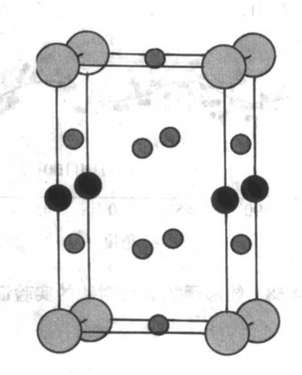


图 13.4-56　$CeCoIn_5$ 的结构

层状结构决定它的物理性质是各向异性的。测量 $CeCoIn_5$ 超导单晶不同方向的上临界场，推出有效质量各向异性为 $m_c^*/m_a^* = 5.6$。$CeCoIn_5$ 是典型的重费米子化合物，低温下电子比热容系数 $\gamma \approx 350$ mJ/(mol·K²)。

$CeCoIn_5$ 的能隙函数是各向异性的，d 波对称。在费米面上存在平行于 c 方向的四条节线（node），节线处能隙为零，见图 13.4-57。

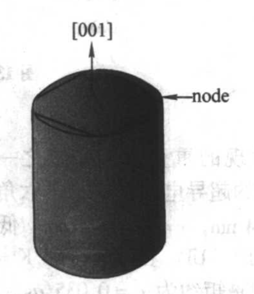


图 13.4-57　超导能隙各向异性示意，存在四条平行于 c 方向的节线

表 13.4-14　典型超导材料的性能

材料	γ/mJ·(mol·K²)⁻¹	T_N/K	μ/μ_B	T_c $(p=0)$/K	T_c^m (p_m)/K
$CeIn_3$	130	10.2	0.65	—	0.25 (2.6 GPa)
$CeCoIn_5$	350	—	—	2.3	2.5 (1.56 GPa)
$CeIrIn_5$	750	—	—	0.4	—
$CeRhIn_5$	400	3.8	0.37	—	2.2 (2.5 GPa)
Ce_2CoIn_8	500	—	—	0.4	—
Ce_2IrIn_8	700	—	—	—	—
Ce_2RhIn_8	400	2.8	0.55	—	2.0 (2.3 GPa)

作为 d 波对称的证据，测量单晶 $CeCoIn_5$ 在磁场中的比热，当磁场垂至于 c 方向在 ab 面内旋转时，比热容随角度而周期变化，见图 13.4-58。



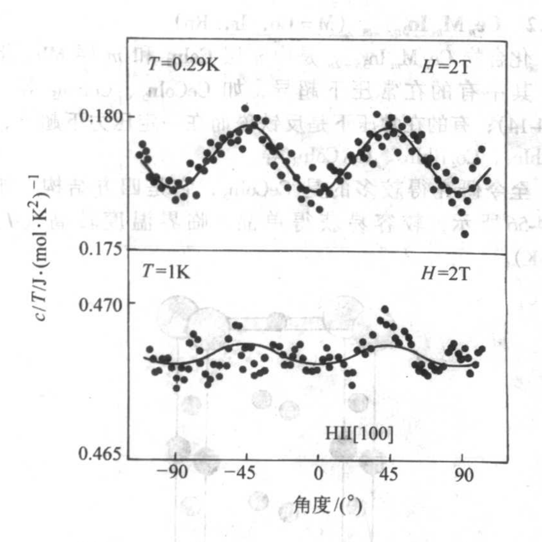


图 13.4-58 能隙函数 d 波对称的实验证据

比较 $CeIn_3$，$CeRhIn_5$ 和 $CeCoIn_5$ 的 P－T 相图（图 13.4-59），可以看到在这类超导体中磁有序和超导竞争的几种情况：$CeIn_3$ 的 $T_N \gg T_c$（P_c），在临界压力 P_c 附近有一个超导的“鼓包”，在超导区内磁有序被抑制；$CeRhIn_5$ 的 T_N（$p=0$）和 T_c（P_c）相近，在一个较小的压力范围，超导和反铁磁有序共存，$CeCoIn_5$ 在 $p<3$ GPa 未出现磁有序，超导转变温度 T_c 也基本不变。

4.3 U 基化合物重费米子超导体

至今已发现的 U 基化合物重费米子超导体有 UBe_{13}，UPt_3，URu_2Si_2，UPd_2Al_3，UNi_2Al_3 等。U 基化合物与 Ce 基化合物有一个重要的区别，因 5f 电子在 4f 电子的外层，前者离域化程度明显，而后者基本上是局域的。Ce 基化合物中电子“重”的原因是 Kondo 格子的相干散射，而此图像不适用于 U 基化合物。U 基化合物中 5f 电子包括局域部分和巡游部分，巡游部分与导电电子杂化，再与局域部分相互作用，导致巡游的准粒子有效质量增强。在 U 基化合物中局域电子负责磁有序，巡游电子承担超导电性，更加有利於出现共存现象。

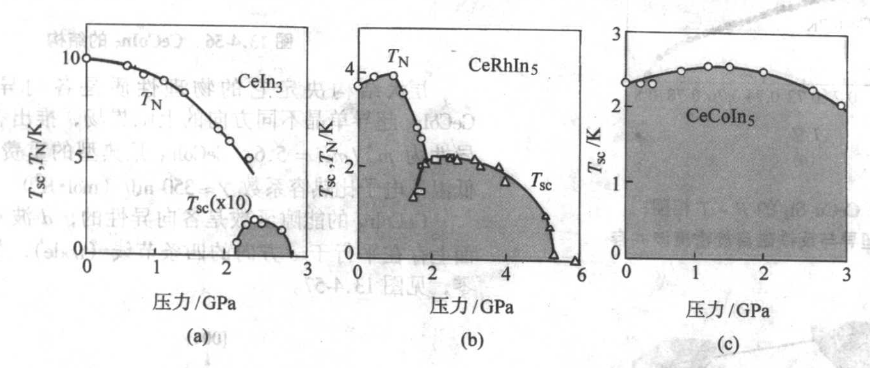


图 13.4-59 $CeIn_3$，$CeRhIn_5$，$CeCoIn_5$ 的 $P \sim T$ 相图

4.3.1 UPt_3

UPt_3 是较早发现的重费米子系统之一，1984 年 G.R.-Stewart 等报道了它的超导电性。UPt_3 是六角结构，晶格常数为：$a=b=0.576\ 4$ nm，$c=0.488\ 4$ nm。低温下电子比热系数 $\gamma=420$ mJ/mol·K^2。UPt_3 在 $T_N=5.8$ K 呈现反铁磁有序，平均每个 U 原子的磁矩约为 $\mu=0.035\ \mu_B$，磁矩沿着 b 方向排列。UPt_3 的晶格结构和磁结构示于图 13.4-60。在更低温度下，合金进入超导态。比热容测量看出它有两次超导转变：$T_{c1}=530$ mK，$T_{c2}=480$ mK，反映它的超导序参量是多分量的。当加压力时，两个比热容峰逐渐靠拢，直至 $p_c=3.8$ kbar 两个峰合并成一个峰，见 13.4-61。同时 U 的磁矩也消失。

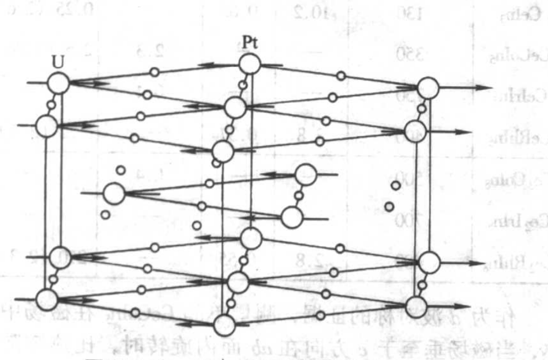


图 13.4-60 PUt_3 的晶格结构和磁结构

UPt_3 是超导和磁有序共存的系统，反铁磁长程序的存在，可能是使超导转变分为两次转变的原因。

在磁场中进行热膨胀和磁致伸缩实验，得到在 $B \sim T$ 相图上存在三个超导相 A、B、C，见图 13.4-62。在一定的磁场范围内，固定磁场降温时可测量到两次超导相变，这一现象为研究 UPt_3 的超导序参量对称性，超导与磁有序共存问题提供了重要的实验依据。

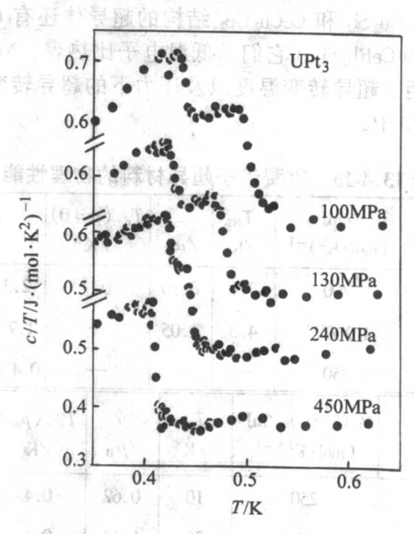


图 13.4-61 UPt_3 的低温比热容



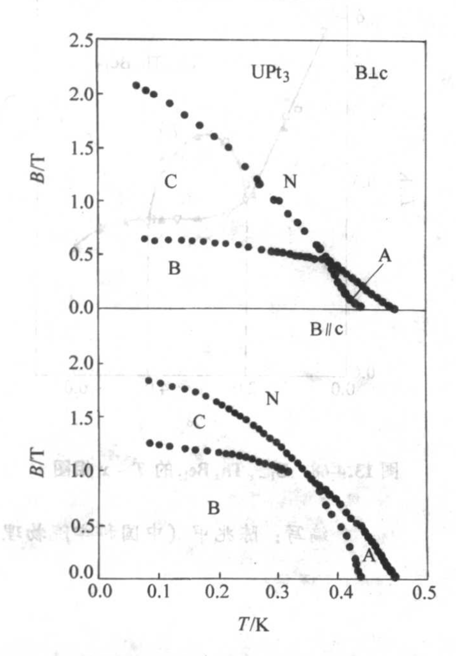


图 13.4-62 UPt_3 的 $B-T$ 相图

4.3.2 UPd_2Al_3

UPd_2Al_3 是一个很有特点的重费米子超导化合物，六角结构，见图 13.4-63。其中 U 的磁矩较大，为 $\mu=0.85\ \mu_B$，比一般 U 化合物大 1～2 个量级。在六角平面内磁矩平行排列，而在 c 方向，磁矩是反平行排列。UPd_2Al_3 在 $T_N=14.3$ K出现反铁磁相变，在 $T_c=1.8$ K 时进入超导态。在整个 $T<T_c$ 的温区内超导和磁有序共存。UPd_2Al_3 的行为是双重模型的又一个直接证明，局域的电子形成磁有序，而巡游的重电子负责超导。非弹性中子散射表明，某种磁的激发是电子的配对机制。这里磁激发是一种传播的 Bose 子，它不同于自旋涨落机制和电子-声子机制。

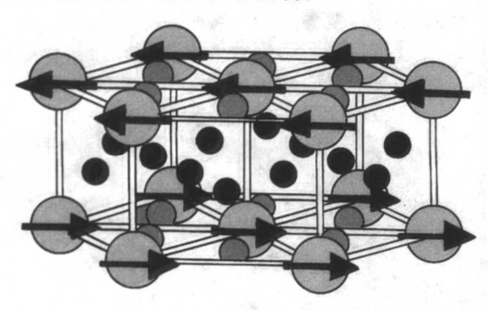


图 13.4-63 UPd_2Al_3 的晶格结构和磁结构
大灰球、小灰球和小黑球分别代表 U、Pd 和 Al

4.3.3 UGe_2

UGe_2 是典型的正交结构，晶格常数分别为：$a=0.399\ 7$ nm，$b=1.503\ 9$ nm，$c=0.408\ 7$ nm，见图 13.4-64。

UGe_2 是巡游电子铁磁性与超导电性共存的系统。常压下铁磁转变温度，即 $T_{Curie}=52$ K。在更低温度 T_X 又有第 2 次铁磁相变，见图 13.4-65。随着外加压力的增加，T_{Curie} 和 T_X 都下降，当压力超过 10×10^2 MPa 时，基态变为超导态，铁磁有序逐渐被破坏。出现超导基态的压力范围是 $10\sim16\times10^2$ MPa，使超导 T_c 最高的压力是 $p_m=12.5\times10^2$ MPa。从图 13.4-66 看出，当磁场沿 a 时，13.4×10^2 MPa 的 H_{c2} 比 13.2×10^2 MPa 的 H_{c2} 还大，因而在加压过程中出现超导再入现象。

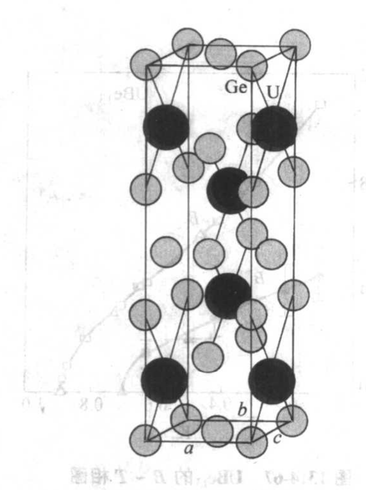


图 13.4-64 UGe_2 的晶格结构

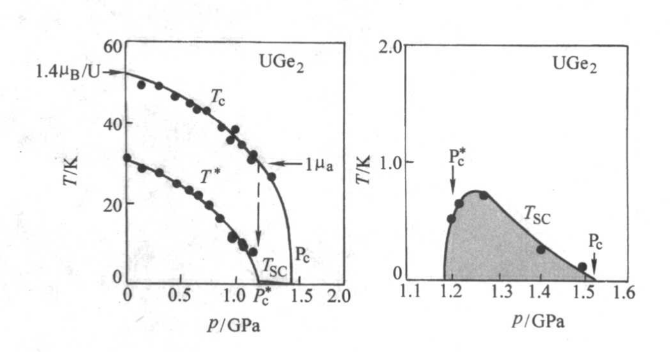


图 13.4-65 UGe_2 的 $p\sim T$ 相图

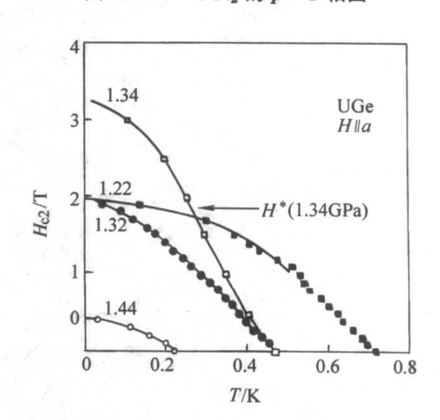


图 13.4-66 UGe_2 的上临界磁场

4.3.4 UBe_{13} 和 $U_{1-x}Th_xBe_{13}$

UBe_{13}是较早发现的重费米子超导体，超导转变温度 T_c 约为0.9 K，UBe_{13} 的低温电子比热容很大，$\gamma\approx1$ J/mol·K^2。在进入超导相之前，UBe_{13} 在 $T_m\approx2$ K 附近的比热容、热膨胀、电阻等性质有反常。

U 的磁矩很小，约为 $10^{-3}\ \mu_B$，未发现长程磁有序。从 $B\sim T$ 相图看到（图 13.4-67），除了上临界场 B_{c2}外，在较低磁场 B^* 处比热和热膨胀又反常，这可能是某种磁的关联造成的，不反映长程磁有序。

用 Th 部分取代 U，即 $U_{1-x}Th_xBe_{13}$，发现随着 Th 增多，T_c 不是单调变化，特别是在 $0.019<x<0.043$ 的成分范围，有两次相变，第二次相变 T_{c2} 可能与出现 SDW 有关，见图 13.4-68。



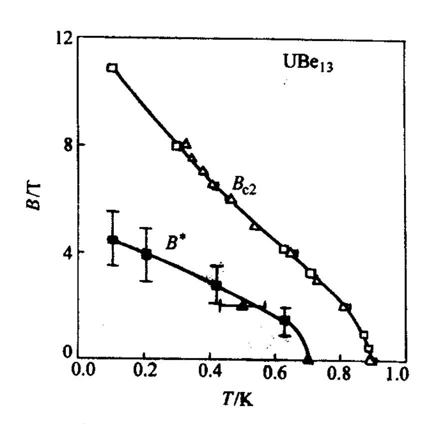


图 13.4-67 UBe_{13}的 $B \sim T$ 相图

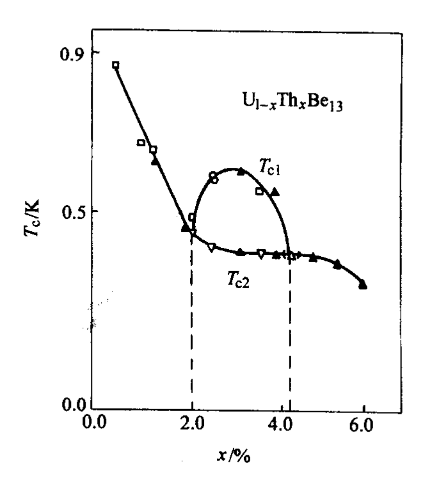


图 13.4-68 $U_{1-x}Th_xBe_{13}$的 $T \sim x$ 相图

编写：陈兆甲（中国科学院物理研究所）



第 5 章　高温超导体薄膜

1　高温超导体薄膜的制备

1.1　薄膜制备方法

在 Bednorz 和 Muller 发现铜氧化物高温超导体后不久，出于基础研究及材料应用的目的，高温超导体薄膜的制备和研究在世界范围内蓬勃发展。不仅以前发展的多种薄膜制备方法和技术被成功应用，同时还有不少新颖的方法和技术也在探索制备高温超导体薄膜的过程中被开发出来。高温超导电性严格地依赖于材料的结构有序度和成分，所以，薄膜生长条件强烈地影响其性能。这些条件包括成分和生长温度的控制，基片和生长过渡层（对某些情况过渡层十分必要）的选择。因而，高温超导体薄膜的生长需要解决多方面的技术和工艺问题。高温超导体薄膜制备方法大致可以分为两大类：物理过程和化学反应过程，包括如下典型的薄膜制备方法。

（1）物理过程

1）溅射　①直流（dc）/射频（rf）二极法溅射；②（直流、射频）磁控溅射；③离子束溅射。

2）蒸发　①电阻热蒸发；②电子束蒸发；③分子束外延；④脉冲激光沉积；⑤激光分子束外延；⑥热等离子体闪蒸法。

（2）化学反应过程

①金属-有机沉积；②化学气相沉积；③金属-有机化学气相沉积；④浸蘸涂层法；⑤溶胶-凝胶法；⑥液相外延法。

1.1.1　物理过程

（1）直流（dc）/射频（rf）二极法溅射

溅射是当前超导氧化物薄膜制备中应用最普遍的真空镀膜技术之一，这归功于其相对简单的物理过程以及技术上的灵活性。

溅射沉积技术可以经受住较高的气压，而且还能给出可控的生长速度，特别当靶体材料可以在氧气氛中使用时更加如此。这对于需要较高的氧分压制备高温超导氧化物材料薄膜而言是非常适用的。

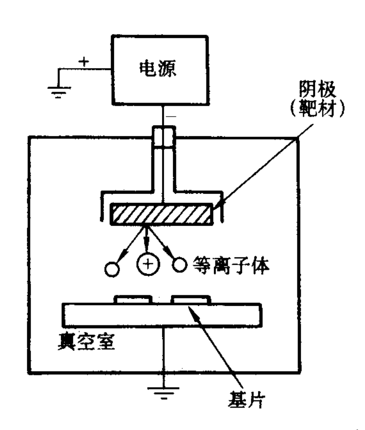


图 13.5-1　直流溅射系统示意图

在所有溅射系统中最简单的莫过于二极溅射，如图 13.5-1 所示。直流溅射系统由一对平面电极构成，分别称为阴极和阳极，阴极前表面装配被溅射的靶材，基片被置于阳极。腔体充满溅射气体，典型的溅射气氛为 13.3 Pa 的 Ar 气，两极之间加上直流高压以维持放电。放电产生的 Ar^+ 离子被电场加速，轰击阴极的靶材，导致阳极基片上薄膜的沉积。在直流溅射过程中，气体放电在两导电的金属性电极间维持，采用直流放电方法沉积 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$（YBCO）薄膜的一个优化范例的工艺参数如表 13.5-1 所示。

表 13.5-1　采用直流放电方法沉积 YBCO 薄膜的一般工艺参数

参　数	数　值
靶材	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 直径 2.5 ~ 5 cm、厚度 3 ~ 5 mm 的圆片
基片	(100) MgO 单晶基片，尺寸：3 mm × 10 mm × 0.5 mm
沉积温度	780 ~ 800℃
溅射气压	30 Pa Ar 气和 10 Pa O_2 气
沉积率	2 nm/min
基片-靶材间距	30 ~ 50 mm
薄膜厚度	50 ~ 1 000 nm
薄膜室温下的电阻	30 ~ 100 Ω

在直流双极溅射系统中，如果靶材是绝缘的，则由于靶材表面电荷积累，造成阴极电位升高，最终导致气体放电过程不能维持。为了在采用绝缘性靶材的情况下也能实现自持辉光放电，两极之间加上射频电压消除积累电荷，这样的方法被称为射频二极溅射方法。

（2）磁控溅射

在溅射系统中使用磁场的目的是为了更有效地利用溅射产生的二次电子以产生更多的 Ar^+ 离子。在磁控溅射系统中，磁场束缚二次电子在靶表面附近运动使气体中的 Ar 原子离化，极大地增加等离子体密度，从而有效地提高溅射率。另一方面，磁控溅射在工作气压低的情况下，溅射出的粒子经过空间放电区的过程中几乎不发生碰撞，从而比在高气压下的沉积率要高。

单靶磁控溅射已被证明是生长高温超导体薄膜的最有效方法之一，但因负氧离子产生和反溅射问题，在制备高温超导薄膜中导致了不可忽视的问题，如溅射沉积的薄膜和靶材成分偏差较大，使已生长的薄膜的晶格完整性退化等。解决的方法有：①采用特殊的溅射构型，使基片位于负氧离子流区域之外，即偏轴、离轴，或双枪离轴等构型，都是使基片不直接面对靶材，因而避开负氧离子束流，如图 13.5-2 所示；②基片正对靶材，但使之尽量远离溅射辉光区；③调整靶材成分，使溅射中损耗的特定元素得到补偿；④采用可调节溅射率的多靶溅射装置；⑤减少氧的影响，通常采用极低氧分压至无氧溅射；⑥ 采用 Ar、O_2 分路供给（Ar 通向靶位、O_2 通向基片），这在溅射其他氧化物薄膜中已被证明是可行的。也应当看到，反溅射问题即使对于对靶磁控溅射生长的超导薄膜的性能影响也不是非常严重。特别是在总溅射气压较高（80 ~ 100 Pa）而氧分压相对较低（氧氩比 < 0.2）的情况下，反溅射影响可以忽略不计。

非平衡的磁控溅射也被应用于制备 YBCO 薄膜，在溅射过程中，附加的外磁场避免了靶材和薄膜间成分偏离。

采用直流还是射频的溅射方式制备薄膜决定于各自实验装置和靶材的导电性能。作为经验规律，当在较高氧气分压中溅射化学计量比的高温超导体靶材时，由于靶材具有良好的导电性，采用直流溅射是比较合适的。

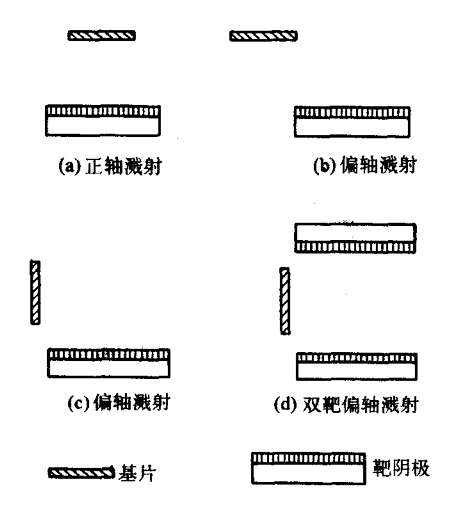


图 13.5-2　几种典型的磁控溅射系统中阴极和基片的配置示意图

(3) 离子束溅射

离子束溅射沉积（IBSD）技术是最早用来制备超导薄膜的技术之一，因为它具有较长的历史，人们对其物理过程比较了解，实验装置也相对简单。

离子束溅射沉积的原理基于 Ar 离子束对靶的撞击。通常，Ar^+ 离子由考夫曼（Kunfman）离子枪产生，经加速后以与靶面成 45°直接轰击靶材，基片面对靶材，使得从靶材轰击出的粒子在通过反应气体区域后直接沉积在基片表面。通过基片加热，促进沉积粒子和反应气氛间化合，从而形成所需的成分、结构和性能。IBSD 装置的示意图见图 13.5-3。

采用 IBSD 方法，薄膜生长是在高真空环境中进行，这是同等离子溅射方法的区别，因此有如下的优点。

1) 离子流和能量由离子源独立确定，与靶材和基片所处的电位无关，可以实现溅射条件的精确控制。

2) 可通过改变靶材的电位，避免对基片的二次电子或二次离子的轰击，因而可以控制沉积过程中基片的升温，和避免损伤已沉积好的薄膜。

3) IBSD 的沉积率相对于等离子体溅射低，因此利于采用多个不同靶，控制多层膜生长，而且对于复杂结构多层膜体系制备过程可以做到高度的重复。

4) 通过适当引入反应性气体进行反应性溅射，IBSD 方法可以生长各种氧化物、氮化物以及化合物半导体薄膜。

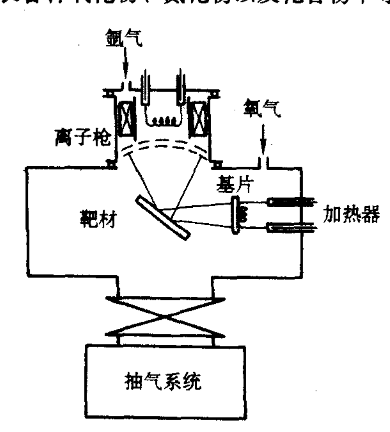


图 13.5-3　离子束溅射装置示意图

(4) 电子束蒸发

电子束加热蒸发源作为一种热蒸发器类似于传统电阻加热源。但和电阻加热源不同的是，它有三个基本单元：电子枪、电子束偏转磁透镜和盛放蒸发料的坩埚。电子束由电子枪产生，经磁透镜聚焦后入射至待蒸发物表面。电子束加热能量来源于高速电子的动能，坩埚是水冷的，所能达到的温度仅受限于接受的热辐射和热传导引起的热损耗。水冷使得坩埚里的蒸发物与坩埚不会发生强烈反应，这样坩埚容器几乎可以通用。

相对溅射来说，电子束蒸发对使用什么技术和条件要敏感得多。电子束加热源要求加热蒸发物量至少达到 1 cm^3，此外，蒸发物的选择和准备对薄膜制备至关重要。

薄膜沉积速率强烈地受到电子枪的性能和材料的可蒸发性的影响。对于熔融料而言，沉积率随熔体内的加热功率密度增加（减少电子束斑尺寸）而增加，上限由热耗散决定。对于半熔材料和升华性材料，因其不能完全吸收电子束的功率，沉积率只随电子束斑面积增大而增大。

以下是成功使用电子束蒸发源制备薄膜的四个广为可用的操作性指南：

1) 选择装料方式，使其具备尽可能大的面积/体积比，避免使用粉末或粒状材料。

2) 从蒸发料填充和制备所需薄膜考虑，应该使用尽可能大的坩埚。

3) 使用尽可能大的束斑面积时，还要有一定的功率密度以保证所需要的沉积率。

4) 如果增加功率导致薄膜成分偏差或产生针孔，就通过增大束斑面积来解决。

近年来，电子束蒸发成膜技术有了新的发展，如 Cui 等开发了以连续卷筒式沉积 CeO_2 或其他氧化物过渡层材料和沉积 YBCO 薄膜同时进行的电子束蒸发系统。图 13.5-4 为其示意图，它包括了 3 个相连的高真空腔体，一个为轧制的 Ni 带实施退火，一个腔体生长 CeO_2 过渡层，另外一个腔体用于 Y-BaF_2-Cu 前驱体薄膜生长。

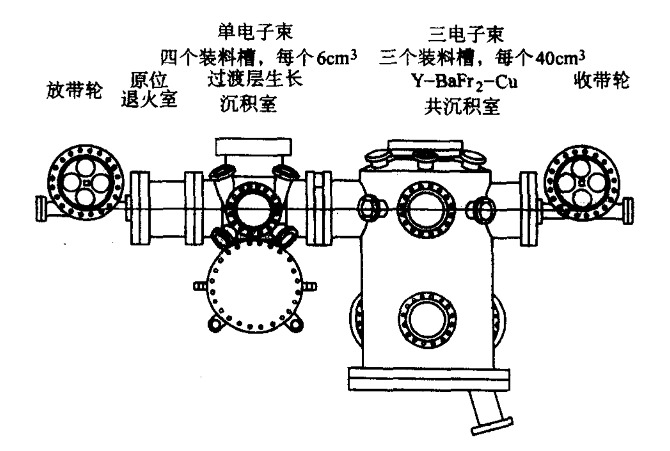


图 13.5-4　连续卷筒式生产的电子束蒸发系统的示意图
摘自 Physica C 316，27（1999）

(5) 分子束外延（MBE）

MBE 的显著特点是极高的背景真空，可以使用反射高能电子衍射仪（RHEED）来观测薄膜一个单层一个单层的生长过程。薄膜中各个成分由不同的蒸发源提供，蒸发源可以是电阻式加热的，也可以是电子束加热的。多数情况下，活化氧或者臭氧被用来补足系统中过低的反应性气体氧的分压。图 13.5-5 是一个改进型的 MBE 装置图，它装有一个带实时显示的 RHEED 系统，Ti 升华泵用于连续蒸发过程中对氧和氢的捕获，这些气体主要源于 Ba 金属蒸发源。

在采用 MBE 技术制备高温超导薄膜进行基础和应用研究方面，人们已作了大量工作，由于高温超导体是陶瓷氧化物，具有层状结构，晶胞中具有多种阳离子成分，要制备出



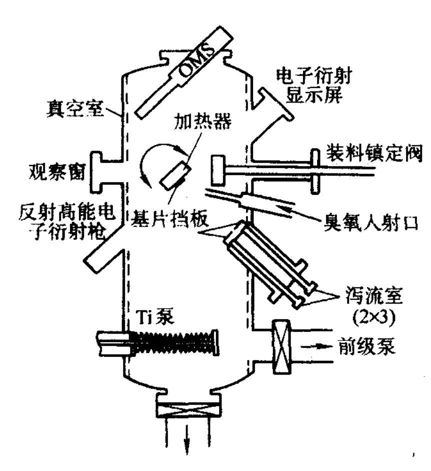


图 13.5-5 MBE 装置示意图

原子级平整的膜，其难度比通常的Ⅲ～Ⅴ族化合物半导体要困难得多。薄膜的超导性能主要由氧的含量和结构的有序度所决定。但是，存在氧元素的 MBE 制备过程对腔体是有害的。另外，像某些高温超导材料中所需要的元素如 Y，熔点高，蒸气压低，这些都给通常的 MBE 系统带来新的技术问题。

MBE 技术的优点是可以实现薄膜生长的原子尺度的精确控制，而且不会产生宏观颗粒，是非常适宜用来研究界面形成过程，薄膜成核机制和生长模式。MBE 已经被证明可以生长出几个单胞周期的多层膜，这是目前超导薄膜器件研究所需要的。

采用 MBE 技术，还可使成分复杂的超导薄膜通过多层膜生长技术实现。高温超导材料的各个成分被分别沉积到基片上形成薄层，通过后退火处理，各层间相互扩散反应形成所需要的均匀化学成分。为了在退火过程中促进各层间相互扩散反应，各层厚度不宜过大，退火温度要足够高（>800℃），为阻止与基片材料间互扩散反应，整个多层沉积通过过渡层进行，如对 YBCO，通过 Ag、ZrO_2 与基片隔开。为了获得均匀无缺陷的薄膜，低沉积率是至关重要的，各种成分薄层厚度之比由超导材料的化学计量比决定。

（6）脉冲激光沉积（PLD）

自从 KrF 准分子激光沉积首次用于制备 YBCO 薄膜以来，PLD 已发展成为一种最具希望的技术之一。PLD 制备过程中，脉冲激光束聚焦于致密的化学配比的靶材上，真空腔气压保持在几十 Pa（40～50 Pa），由出射的原子、离子、分子构成的羽辉，与靶面垂直，与激光入射角度无关。靶材缓慢旋转，以免局部被激光蚀穿，靶面上激光焦斑的能量密度为 1～5 J/cm^2，激光波长为 190～350 nm。实践表明，在此波长范围内，波长越短，制备的薄膜越平整，表面颗粒也越少。这种方法制备的薄膜正常态电阻低，超导临界电流密度高。图 13.5-6 是 PLD 装置的示意图。

PLD 的主要优点是薄膜成分同靶材一致（氧元素除外，它是采用反应性气氛的方式添加到薄膜中的），不像其他方法，薄膜和靶材间存在成分偏差。另一优点是可以轻松地通过调节激光脉冲个数实现薄膜生长厚度控制。而且可以原位生长出化学计量比的超导薄膜，无需后退火处理。但是 PLD 方式也有不足之处：①薄膜中经常含有很多微小颗粒；②羽辉尖锐的空间立体角分布（$\cos^n\theta$，$8<n<12$）使得羽辉仅在一个面积很小的位置上均匀分布，这给大面积膜的制备带来困难。

研究表明，PLD 过程中最重要的工艺参数是激光功率，其次氧分压以及基片温度也很重要，参数的适当组合对于获得优质高温超导薄膜更是至关重要的。

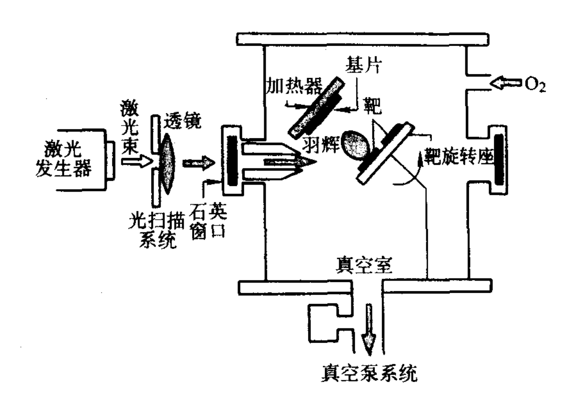


图 13.5-6 PLD 生长装置示意图

（7）激光分子束外延

图 13.5-7 是一套计算机控制的激光分子束外延（LMBE）系统示意图，它装备了带差分抽气的 RHEED 装置以及原子氧产生器。也有采用臭氧或其他的氧化剂的，主要是生长外延的铜氧化物超导体薄膜。

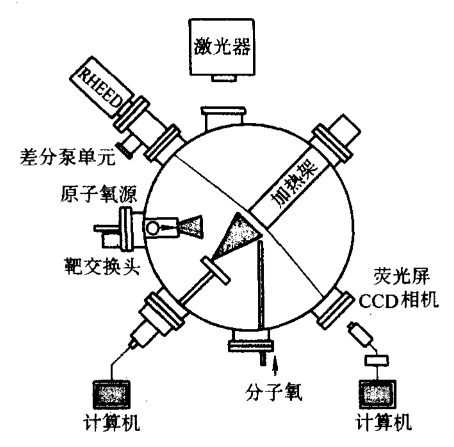


图 13.5-7 计算机控制的 LMBE 装置示意图

RHEED 系统用于原位监测薄膜生长，一个 20 keV 电子束以 1.5°～2.5°小角略射到基片表面，入射角由荧光屏上反射光斑和电子束发射方向确定。RHEED 工作的理想条件应是背景气压 1.5×10^{-2} Pa 以下。但为了保持系统的真空要求和确保每次脉冲中沉积到基片表面的物质完全氧化，必须在基片附近有足够的氧存在。这一般采用差分泵和原子氧源，同时通过距离基片台仅 1 cm 的小喷嘴在局域吹出分子形式的氧，原子氧和分子氧联合使用保持腔体背景真空大约为 1.5×10^{-2} Pa 以下，同时使 RHEED 有良好的成像效果。

为保证薄膜的外延生长，基片及其表面环境对薄膜结构及表面形貌有至关重要的作用，特别是沉积初始阶段。为了达到逐层生长，基片必须大范围内做到原子级平整，同时基片与膜间晶格失配尽可能小，在 $SrTiO_3$（STO）基片上同质外延 STO 薄膜就是一个较好的例子。

生长高温超导铜氧化物薄膜中的重要参数是氧分压、氧化能力，基片温度（T_s）以及生长速率。通常基片温度应足够高，确保薄膜表面足够的原子迁移率和低氧压下成核所需的动能。当然，基片温度也不宜过高，以防止基片和膜间的互扩散。

现在，激光分子束外延已越来越成为生长包括高温超导体在内的氧化物功能材料薄膜及其异质结的重要技术。

1.1.2 化学过程

（1）金属有机沉积

金属有机沉积（MOD）不需要真空条件，而且具有成分

精确控制、成膜迅速的优点，非常适合制备大面积薄膜和在复杂形状的表面成膜

MOD过程包括将各种元素的金属有机化合物溶解在适宜溶剂中，将各种溶液按需要的化学计量比均匀混合，再将其涂布在适当旋转的基片上成膜，随后煅烧这种湿膜而得到所需的无机薄膜。

加热温度、速率、分解温度都对薄膜超导性质影响很大。对于YBCO薄膜的制备一般采用的工艺是，薄膜以30℃/min速率在流动氧气中加热至850℃，典型的单层涂布薄膜厚度约为2 000 nm，可以将旋转涂布和高温分解这种过程重复多达10次以获得厚膜，最后在920℃流动氧气中退火1 h，随炉冷却获得所需结构和性能。

在STO基片上用MOD方法制备了$TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$薄膜，其$T_{c0}=105$ K，77 K和零场下$J_c=6.3\times10^5$ A/cm²，在c方向施加1 T的磁场时J_c仍然分别达到2×10^4 A/cm²（77 K）和6×10^5 A/cm²（40 K）的水平。

（2）化学气相沉积（CVD）

CVD技术是基于同质或异质化学反应的气相沉积方法，过程是应用各种气相、液相和固相化学品作为各种元素的来源制备薄膜。

CVD沉积是基于气相和基片表面的反应现象而形成薄膜，这些现象可以分为如下几步。

1）相现象　①同质反应；②反应扩散到基片表面（质量输运）。

2）表面现象　①表面反应物的吸附；②异质化学反应；③表面迁移；④晶格结合（沉积）。

3）气相现象　①产物在表面的反应吸附；②产物扩散形成化合物主体。

在早期CVD法制备YBCO过程中，由于沉积温度低（400℃），必须后退火处理才能形成超导薄膜。但当采用850～920℃沉积温度之后，就可以成功地原位氧化形成薄膜。不管是原位生长还是后退火处理法生长薄膜，沉积过程中均采用Ar气作为前驱反应蒸气thd（Y，Ba，Cu的－四甲基庚二酮－3，5）的载体，氧气则分开从另外的通道引入到腔体内。过程的改进是尽可能降低沉积温度和原位退火温度，以避免在薄膜中产生空洞和其他缺陷，影响结构和性能，使得CVD技术可以用于多层膜制备。

人们已取得的进一步的进展是，采用N_2O代替O_2作为反应气体，不仅降低了沉积温度，还提高了沉积率。另外，Tsuruoka等研究反应气体对薄膜成分的影响，他们发现，对于每次换一种新的反应气体，Y/Ba/Cu－thd前驱体流速必须重新调整，以满足成膜要求。这表明CVD技术中反应气体环境会影响薄膜化学成分进而影响到超导性质，很多文章都从磁通钉扎中心的引进来支持这一观点，认为成分偏差引起的CuO颗粒会直接影响磁通钉扎和磁通运动，这一技术的另一种改进是采用臭氧作氧化源，以增强氧化效能，提高CVD成膜的质量。

（3）金属有机物化学气相沉积（MOCVD）

MOCVD是又一种广泛用于制备超导氧化物薄膜的方法，包括Bi系、Y系等高温超导铜氧化物薄膜都可用MOCVD方法生长出来。MOCVD制备超导薄膜的局限性在于寻找各种前驱体，反应设计应兼顾到低的气相压强以及氧化性生长的气氛。

MOCVD制备过程的一种代表性前驱体，是烷基金属化合物，它们被送入到生长室，在加热的基片表面高温分解和重新由原子或分子结合成所需的化合物。大部分使用的金属有机物前驱体都属于β-二酮体家族，如广泛使用的Y（tmhd）$_3$，Ba（tmhd）$_2$，和Cu（tmhd）$_2$。Y和Cu的前驱体在较低的温度（100℃左右）都具有很好的挥发性和稳定性，只有Ba（tmhd）$_2$必须加热至200℃以上。这影响到它长期的汽化稳定性，而且还可能在这个温度发生聚合反应，降低其挥发性，导致YBCO薄膜沉积过程中成分的偏差。因此Ba元素的蒸气温度必须精确控制，并保持其相对较低。由于这样限制了沉积区域Ba的蒸气压，所以整体上需要调节质量输送参数以达到所需的MOCVD成膜的生长速率。

在含有各种前驱体的运载气体进入反应腔之前，要加入为形成氧化物所必需的氧气（或湿氧）。从这种意义上讲，CVD是一种化学过程，并不是一种简单的线性沉积。MOCVD可以在大面积或复杂的三维结构上均匀成膜。可是，主要的问题是，在沉积高温超导薄膜中，如何为每一种情况都研发出合适的高挥发性前驱体，这种前驱体必须具有高的纯度和蒸气压，而且在操作温度环境下保持稳定。

一般MOCVD制备高温超导薄膜是采用调节蒸发速率和反应气体的输送来控制生长速率、薄膜厚度以及组分均匀性的。

为了提高化学反应稳定性和薄膜沉积速率，发展了很多改进的MOCVD技术，如采用超声传感器来监测二元气体混合物中浓度的变化，其原理是气相的声速由分子质量以及不同比热容之比（cp/cv）决定。美国超导技术公司（STI）研究人员采用超声传感器实时控制不同金属前驱体的比例，成功制备了微波方面应用的高质量YBCO膜。

对于薄膜生长的重复性而言，实时监测是非常重要的。在MOCVD法生长YBCO中以光学方法提供了原位过程诊断，这是通过反射率测量得到薄膜厚度及生长模式的信息的。

另外，一种新的工艺流程是将Y（tmhd）$_3$、Ba（tmhd）$_2$和Cu（tmhd）$_2$研磨成粉末混合后直接用Ar气输送到加热室，在到达基片之前，这些粉末已全被气化，这样做的最大优点就是生长速率高（200 μm/h，一般方法仅1～10 μm/h），也使沉积过程更好控制，采用此法获得了致密均匀的YBCO膜，超导零电阻温度T_{c0}在82 K左右。

图13.5-8是一种以原子尺度逐层生长YBCO薄膜的MOCVD装置示意图，其优点在于在原子尺度以及大面积范围内生长速率的精确控制，对今后高温超导在电子器件方面的应用非常重要。

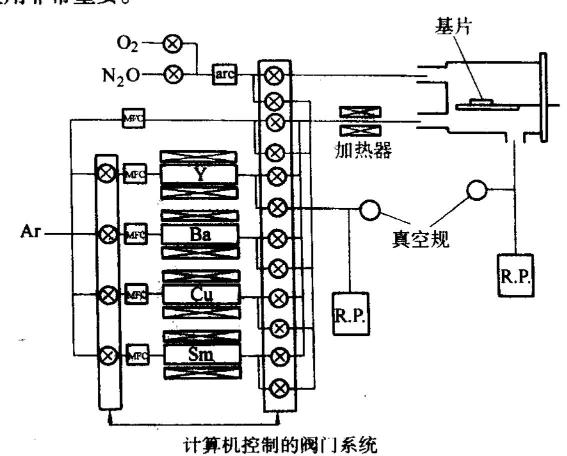


图13.5-8　原子级逐层生长YBCO薄膜的MOCVD装置示意图

为了克服Ba前驱体的不稳定性问题，近来Schulte等采用了一套全新的方法。它不采用任何运载气体，直接在高的氧分压（约45 Pa）下实现，三个不同坩埚分别装有Y（tmhd）$_3$、Ba（tmhd）$_2$和Cu（tmhd）$_2$反应前驱体，它们和基片放在同一空腔内。如图13.5-9所示，混合蒸气经由一个加热的烟囱管道直接导向基片表面，采用此方法获得高质量的c取向YBCO薄膜（STO基片），T_{c0}约为91.8 K，77 K下临界电流密度为10^6 A/cm²量级。

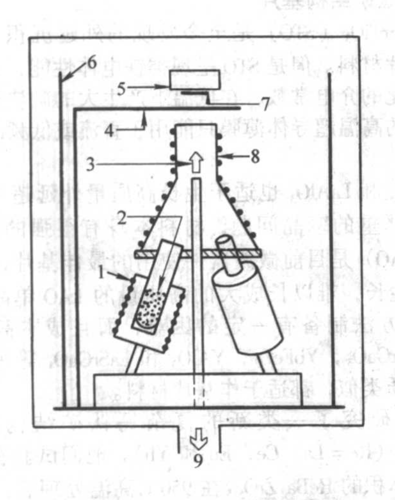


图 13.5-9 MOCVD 装置示意图

1—蒸发炉；2—前驱体；3—氧气管；4—快门；5—加热器；6—石英柱；7—基片；8—烟道；9—通真空泵

(4) 燃烧化学气相沉积法 (CCVD)

CCVD 方法是成本低廉，大气下操作的沉积技术，不受其他沉积方法中腔室尺寸的限制，易于设计成连续制备过渡层/超导层多层膜，甚至钝化层的包覆结构，在流水线移动的衬底上可制备千米级长度的薄膜，也可以在氧化物单晶基片上外延生长过渡层和高温超导薄膜。CCVD 并不需要真空装置和反应腔，但其涂层质量与传统方法媲美甚至更好。CCVD 采用的过渡层材料有 CeO_2，YSZ，STO，LAO，Y_2O_3，Yb_2O_3，制备出了 YBCO 以及 $YbBa_2Cu_3O_7$ (YbBCO) 两种含稀土的高温超导体薄膜。

图 13.5-10 是典型的 CCVD 系统示意图，薄膜所需的前驱体通常溶解于溶剂中，溶剂本身也作为燃料。溶液先被雾化成亚微米液滴，送入火焰中燃烧。火焰的高温使液滴蒸发，前驱体离解，然后在基片表面反应沉积形成涂层。基片温度可以低至 100℃，这可以在很多材料包括塑料上涂布。

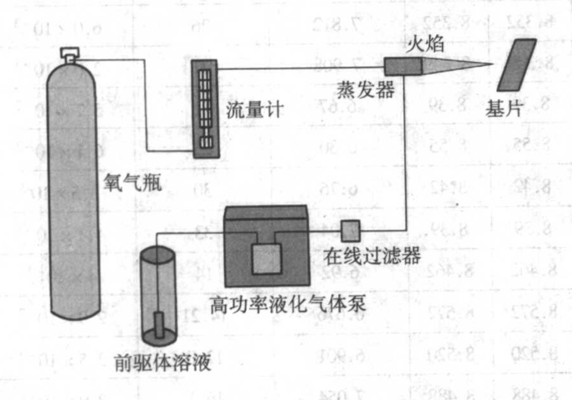


图 13.5-10 制备 CCVD 涂层装置示意图

(5) 浸蘸涂层法

在多种制备高温超导体薄膜的方法中，浸蘸涂层法是相对简单的，制备单面或双面涂层薄膜，厚度低至 3 μm，甚至在弯曲表面可生长涂层。要成功制备超导薄膜，选择合适基片材料和优化工艺是至关重要的。

例如，在制备 YBCO 薄膜中，使用的混合浓缩醇盐溶剂如下：

醇盐是 Y 的异丙醇盐，Ba 的乙基醇盐和 Cu 的乙氧基苯盐。Y ($O\text{-}iC_3H_7$)$_3$0.4 mol/L 溶于甲苯溶液，Ba ($O\text{-}C_2H_5$)$_2$0.8 mol/L 溶于乙醇，Cu ($OC_2H_4OC_2H_5$)$_2$0.5 mol/L 溶于甲苯。三者用乙二醇胺混合，金属原子比 Y:Ba:Cu = 1:2:3。在 N_2 气中使用一个旋转蒸发器将溶剂交换成乙醇。因此最终成分为 Y ($O - iC_3H_7$)$_3$0.1 mol/L，Ba ($O\text{-}C_2H_5$)$_2$ 0.2 mol/L，Cu ($OC_2H_4OC_2H_5$)$_2$ 0.3 mol/L，HN (C_2H_4OH)$_2$ 0.6 mol/L的均匀稳定的溶胶被制备出来，这种溶液具有浸蘸涂层法所要求的黏性。在大气中浸涂，可重复多次，每次都在 550℃流动氧气中烧结 10 min 左右，最后在空气中 2 h 以内从 550℃加热到 900℃。保持 1 h 左右热处理，6 h 内缓慢降温至 500℃，在此温度保持 3 h，最后用 5 h 冷却至室温。

浸蘸涂层法是获得优质超导薄膜（特别是 YBCO 薄膜）最简易的方法之一。

要制备高质量的超导薄膜，这种方法的一些细节还需要进一步完善。

(6) 溶胶-凝胶 (sol-gel) 法

sol-gel 已成为制备超导薄膜的实用方法，其工艺成本低，不需要真空。sol-gel 法首先需要合成可聚合的前驱体，其方法是在共用溶剂中将不同的金属醇盐和金属有机化合物盐类混合反应。将前驱溶剂通过旋转、浸涂、喷射或刷在几乎所有可用的基片上，然后烧结得到致密的结晶膜。Sol-gel 法的主要优点是由于在金属-有机物混合物中高聚物网络的形成，使各成分在原子尺度上混合均匀。因而合成过程可大大降低温度和缩短时间。

Shibata 等采用一种在 YSZ 陶瓷基片上制备 $RBa_2Cu_3O_7$ (R = Y，Nd) 的 sol-gel 的工艺流程。

将 R (Y 或 Nd)、Ba、Cu 的金属醇盐以确定的比例溶解于丁醇，并回流 1 天，再缓慢加入水并搅拌。溶液再次蒸馏 10 h，溶剂在 120℃时全部挥发，得到高度黏性的溶胶，溶胶被涂布在 YSZ 陶瓷基片上，在 950℃加热半小时，同时通以流动的氧气，再缓慢冷却至室温，也可以采用更低的温度制备。

Sol-gel 方法也可以用来制备生长超导薄膜相应的过渡层材料，如 $LaAlO_3$ 和 $BaCeO_3$ 等。

用这种方法在单晶基片上制备的 YBCO 薄膜可以达到很好的取向生长，T_c 和 J_c 可分别达到 90 K 和 1×10^6 A/cm^2 以上。

(7) 液相外延法

尽管气相成膜方法适于生长纳米量级厚度的取向薄膜，但并非单晶薄膜。而液相外延 (LPE) 生长薄膜是在热力学平衡状态下进行的，因此更适合生长高质量、具有相当厚度的单晶膜。

已经用 LPE 技术生长了多种高温超导薄膜和异质复合膜，如 LSCO、PBCO、Bi-2212 等超导薄膜。

下面通过 Bi-2212 薄膜的生长过程说明 LPE 的技术特点：

Bi-2212 薄膜 LPE 生长通过助熔剂方法实现。KCl 作为熔剂，是因为在生长完成后，KCl 容易去除。Bi-2212 由传统固态反应法制成，经研磨后与熔剂混合，填充到高纯氧化铝坩埚中，再置于如图 13.5-11 所示的 LPE 生长设备中，加热到熔化温度 T_m，在 T_m 处保持 1 h，坩埚不停旋转，以保证熔体各处成分均匀，再将温度缓慢降低到过饱和温度 T_1，基片被缓慢的浸入熔体中，进行薄膜生长。生长过程中，基片匀速转动，使薄膜生长均匀，最后再从熔体中提出基片，并在炉中旋转 1 min 左右以去除残余熔剂。

在薄膜生长过程中，与熔体和熔质相关的环境影响非常大，熔点 T_m 与生长温度 T_1 对薄膜质量至关重要，T_m 过低导致熔质熔解度不够，过高的 T_m 导致超导性质变差，这可能是熔体成分改变引起的选择性生长所致。

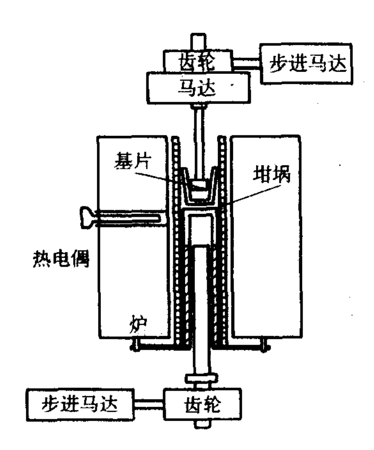


图 13.5-11　LPE生长炉的构造图

膜和基片间的晶格失配也是一个普遍存在的因素，要求基片的晶格参数和热膨胀系数与待生长的薄膜类似是生长高质量薄膜的重要条件。

1.2　基片和过渡层

由于高温超导体的化学组成的复杂性和晶格结构各向异性的特点，基片对薄膜物理性质乃至器件性能都有重要影响。高温超导体发现以来，人们已经对沉积超导薄膜的基片材料进行了大量研究，包括晶格匹配度，界面化学稳定性，以及基片特性对超导薄膜晶型，物理特性，超导性能的影响。理想的基片材料应当与超导体具有良好的化学兼容性，晶格结构和热膨胀系数与超导膜的一致。

1.2.1　钙钛矿结构基片

单晶 $SrTiO_3$（STO）是至今发现的外延沉积 YBCO 薄膜最好的基片材料。但是 STO 呈现类铁电体性能，具有大的和随温度变化的介电常数，在低温下产生大的微波损耗，以此为基制备的高温超导体薄膜只能用于直流或低频的电子器件方面。

$LaGaO_3$ 和 $LaAlO_3$ 也适于生长高质量外延超导薄膜。但 $LaGaO_3$ 有严重的孪晶问题，材料本身有很强的化学活性。$LaAlO_3$（LAO）是目前微波器件使用的最佳基片，但是采用助溶剂法生长，难以长成大的高质量的 LAO 单晶。而采用 Czochralski 方法制备有一定的困难，而且成本高。其他如 $NdGaO_3$，$PrGaO_3$，$YbFeO_3$，$YAlO_3$ 和 $LaSrGaO_4$ 等钙钛矿材料与 LAO 性质类似，都适于作基片材料。

Jose 等研究了一类新的复杂钙钛矿结构基片材料 $ReBa_2ZrO_{5.5}$（Re = La，Ce，Eu 和 Yb）。他们试验在 YBCO 中混入 20%体积的 $ReBa_2ZrO_{5.5}$ 在 950℃高温处理后，没有发现可测到的化学反应，YBCO 也没有被污染，超导性能不变，说明 $ReBa_2ZrO_{5.5}$ 很适合作为 YBCO 薄膜生长的基片，而且其介电常数和损耗因子适合于微波使用。John 等还证实了 $BaReHfO_{5.5}$（Re = La，Pr，Nd 和 Eu）也具有类似的特性。

另一类钙钛矿锑酸盐材料 A_2MeSbO_6（A = Ba 或 Sr，Me = Y，Sc，Ga 或 In）和 $A_4MeSb_3O_{12}$（A = Ba 或 Sr，Me = Li，Na，K），也非常适合于微波器件使用。至今，60 余种钙钛矿结构基片材料已经开发出来和得到不同程度的使用，列在表 13.5-2 中的就是高温超导体薄膜制备中可用的基片材料。

表 13.5-2　用于高温超导体薄膜制备的钙钛矿结构基片材料的物理参数

基片材料	晶系	空间群	晶格参数/10^{-10} m			密度 /$g\cdot cm^{-3}$	介电常数 (1 MHz 下)	介电损耗 $\tan\delta$ (300 K)
			a_0	b_0	c_0			
$GdBa_2HfO_{5.5}$	立方晶	Fm3m	8.364	8.364	8.364	7.925	20	5×10^{-3}
$LaBa_2HfO_{5.5}$	立方晶	Fm3m	8.312	8.312	8.312	7.862	25	6.6×10^{-3}
$PrBa_2HfO_{5.5}$	立方晶	Fm3m	8.541	8.541	8.541	7.268	24.5	5.2×10^{-3}
$NdBa_2HfO_{5.5}$	立方晶	Fm3m	8.352	8.352	8.352	7.812	26	6.0×10^{-3}
$EuBa_2HfO_{5.5}$	立方晶	Fm3m	8.349	8.349	8.349	7.908	21	2.0×10^{-3}
$LaBa_2ZrO_{5.5}$	立方晶	Fm3m	8.39	8.39	8.39	6.67	21	5.7×10^{-3}
$CeBa_2ZrO_{5.5}$	立方晶	Fm3m	8.55	8.55	8.55	6.30	25	6.1×10^{-3}
$EuBa_2ZrO_{5.5}$	立方晶	Fm3m	8.42	8.42	8.42	6.76	30	3.5×10^{-3}
$YbBa_2ZrO_{5.5}$	立方晶	Fm3m	8.39	8.39	8.39	7.04	33	4.1×10^{-3}
$Ba_2DyZrO_{5.5}$	立方晶	Fm3m	8.462	8.462	8.462	6.92	14	4×10^{-3}
$PrBa_2SbO_6$	立方晶	Fm3m	8.572	8.572	8.572	6.676	14.21	2.9×10^{-3}
$SmBa_2SbO_6$	立方晶	Fm3m	8.520	8.520	8.520	6.901	12.0	2.5×10^{-3}
$GdBa_2SbO_6$	立方晶	Fm3m	8.488	8.488	8.488	7.054	16.1	8.0×10^{-4}
$YBa_2SnO_{5.5}$							10	0.05
YBa_2NbO_6	立方晶	Fm3m	8.346	8.346	8.346	6.11	33	1.4×10^{-4}
$PrBa_2NbO_6$	立方晶	Fm3m	8.532	8.532	8.532	6.462	15	2×10^{-4}
$NdBa_2NbO_6$	立方晶	Fm3m	8.516	8.516	8.516	6.534	42	7.4×10^{-4}
$SmBa_2NbO_6$	立方晶	Fm3m	8.488	8.488	8.488	6.666	9	1×10^{-4}
$EuBa_2NbO_6$	立方晶	Fm3m	8.460	8.460	8.460	6.750	11	2×10^{-4}
$BaZrO_3$	立方晶		4.192	4.192	4.192	6.73	12	2.5×10^{-4}
$BaHfO_3$	立方晶		4.171	4.171	4.171			



续表 13.5-2

基片材料	晶系	空间群	晶格参数/10^{-10} m			密度 /g·cm^{-3}	介电常数 (1 MHz 下)	介电损耗 tanδ (300 k)
			a_0	b_0	c_0			
$LaAlO_3$	三角晶	R3m	5.364	5.364	13.11		21	4×10^{-4}
$NdGaO_3$	斜方晶		5.431	5.499	7.710		22	4×10^{-4}
$SrTiO_3$	立方晶	Pm3m	3.936	3.936	3.936	4.998	>300	3×10^{-2}
Ba_2GdNbO_6	四方晶		5.994	5.994	8.511			
$KTaO_3$	立方晶	Pm3m	3.989	3.989	3.989	7.012	243	1×10^{-3}
Ba_2DyNbO_6	立方晶	Fm3m	8.453	8.453	8.453	6.89	29	3×10^{-3}
Ba_2GdTaO_6	四方晶	F	5.997	6.997	8.518			
Ba_2EuSbO_6	立方晶	Fm3m	8.489	8.489	8.489	6.996	15.3	2.3×10^{-3}
Sr_2LaSbO_6	立方晶		8.325	8.325	8.325	5.91	13.6	
Sr_2EuSbO_6	四方晶		8.320	8.320	8.320	6.30	10.8	2.2×10^{-3}
Sr_2GdSbO_6	四方晶		8.295	8.295	8.280	6.42	10.9	
Sr_2TbSbO_6	四方晶		8.280	8.280	8.248	6.48	11.0	
Sr_2DySbO_6	四方晶		8.248	8.248	8.24	6.64	11.1	
Sr_2YSbO_6	四方晶		8.231	8.231	8.216	6.56	10.9	
Sr_2HoSbO_6	四方晶		8.239	8.239	8.218	6.69	11.1	
Sr_2ErSbO_6	四方晶		8.222	8.222	8.204	6.77	11.1	
$Sr_4NaSb_3O_{13}$	立方晶		8.180	8.180	8.180	5.52	8.36	
$Ba_4LiSb_3O_{12}$ Cubic	立方晶		8.230	8.230	8.230	5.40	9.04	
$Ba_4NaSb_3O_{12}$	立方晶		8.221	8.221	8.221	6.65	14.8	
$Sr_4KSb_3O_{12}$	立方晶		8.275	8.275	8.275	6.62	14.1	
Ba_2DySbO_6	立方晶	Fm3m	8.431	8.431	8.431	7.259		
Ba_2LaNbO_6	立方晶	Fm3m	8.592	8.592	8.592			
Ba（$Mg_{1/3}Ta_{2/3}$）O_3	三角晶	P3ml	5.782	5.782	7.067			
Y_3Ga_2（GaO_4）$_3$	立方晶	Ia3d	12.277	12.277	12.277	5.794		
$Al_5Y_3O_{12}$	立方晶	Ia3d	12.001	12.001	12.001	4.553		
$Gd_3Ga_5O_{12}$	立方晶	Ia3b	12.376	12.376	12.376	7.093		
$PrGaO_3$	斜方晶		5.458	5.490	7.733		24	
$SrLaAlO_4$	四面晶	14/mm	3.755	3.755	12.62	5.93	17	1.5×10^{-5}
$YAlO_3$	斜方晶	Pbnm	5.179	5.329	7.37		16	1×10^{-5}
$Nd_4Ga_2O_9$	单斜晶	$P2_1/c$	7.733	11.032	11.456			
$BaCuY_2O_5$	斜方晶	Pbn	7.131 9	12.180	5.659 3	6.197		
$NdAlO_3$	立方晶		3.797	3.797	3.797		22.5	5×10^{-5}
$LaGaO_3$	斜方晶	Pbnm	5.487	5.520	7.752		25	7×10^{-3}
$FeYbO_3$	斜方晶	Pbnm	5.233	5.557	7.570	8.35	4~5	

1.2.2 金属基片

超导电性的大规模使用是建造高场强磁体。它要求超导体在高磁场（$H>1$ T）下具有高临界电流密度（$J_c>10^4$ A/cm^2）。另一个要求是具有良好的延展性，机械强度和化学稳定性。特别是可以被加工成有均匀微结构的长线或带材。为了输电稳定性考虑，线或带材必须用导电性好的金属材料作为套材或包套。

Ag、Al 和 Ni 是通常使用的金属基带，它们具有良好的导电和导热性能（见表 13.5-3)。

1.2.3 其他类型的基片材料

在表 13.5-4 中列出了可用于制备超导薄膜的其他种类的基片材料。

在 MgO（100）基片上，尽管存在大的晶格失配，仍然可以得到高度定向外延薄膜。MgO 具有 NaCl 结构，晶格常数 0.42 nm，而且它还是与 YBCO 最不易起化学反应的基片材料。

表 13.5-3　一些用于制备高温超导体薄膜的普通金属基片材料的物理参数

基片材料	晶系	空间群	晶格参数/10^{-10} m			密度 /$g\cdot cm^{-3}$	热胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	电阻率 (300 K) /$\mu\Omega\cdot cm$	熔点 /℃
			a_0	b_0	c_0				
Al	立方晶	Fm3m	4.049 4	4.049 4	4.049 4	2.697	23.2	2.69	660
Ni	立方晶	Fm3m	3.523 8	3.523 8	3.523 8	7.372	12.7	6.844	1 453
Ag	立方晶	Fm3m	4.085 6	4.085 6	4.085 6	9.93	19.2	1.6	962
Cu-Al 合金									

表 13.5-4　一些用于制备高温超导体薄膜的其他种类基片材料的物理参数

基片材料	晶系	空间群	晶体结构	晶格参数/10^{-10} m			密度 /$g\cdot cm^{-3}$	热胀系数 /10^{-6} K	介电常数 (1 MHz)	介电损耗 $\tan\delta$ (300 K)	熔点 /℃
				a_0	b_0	c_0					
YSZ	立方晶		Fluorite	5.16	5.16	5.16		10	25	1×10^{-3}	2 550
MgO	立方晶	Fm3m	NaCl	4.213	4.213	4.213	3.58	13.8	10	9×10^{-4}	2 800
TiO_2	四方晶	P4/mm		4.584	4.584	2.953	4.26		100	1.4×10^{-4}	1 840
ZrO_2	斜方晶	$P2_12_12_1$	斜锆石	5.016	5.016	5.230	6.220				2 715
Si	立方晶	Fd3m	金刚石	5.43	5.43	5.43	2.330	2.6	12		1 410
α-Al_2O_3	六方晶	R3c	刚玉	5.57	5.57	8.64	3.96	8	9.5	2.2×10^{-5}	2 045
$CaGdNbO_6$	四方晶	I4/mmm	K_2NiF_4	3.663	3.663	12.01	5.94				1 840
Sr_2RuO_4	四方晶	I4/mmm	K_2NiF_4	3.873	3.873	12.745	5.911				
$SrLaGaO_4$	四方晶	I4/mmm	K_2NiF_4	3.843	3.843	12.68	6.388				
$CaNdAlO_4$	四方晶	I4/mmm	K_2NiF_4	3.688	3.688	12.15	5.52		20	1.1×10^{-5}	
GaAs	立方晶	F43m	闪锌矿	5.653 8	5.653 8	5.653 8	5.316	6	13.18		1 238

采用9%原子比的Y稳定的ZrO_2（YSZ）也是一类重要的基片材料。萤石结构，晶格常数 $a=0.516$ nm，是制备高温超导体薄膜，特别是YBCO薄膜的重要基片，但某些情况下，在（100）YSZ上沉积的薄膜质量不高和出现某些杂相，如$BaZrO_3$，Y_2BaCuO_5和$Y_2Cu_2O_5$出现在膜和基片的界面处。

对于更有技术重要性的Si以及Al_2O_3基片，由于高温超导氧化物高温下与之产生严重的界面反应，用它们作基片发展薄膜的研究进展不大，这种界面反应导致膜内成分呈现梯度分布，在薄膜和基片界面附近还常产生绝缘相层。

1.2.4　不同种类的过渡层

过渡层通常用来避免薄膜和基片间的互扩散和化学反应。一般说来，过渡层必须是结构完整和化学稳定的。薄膜的高温生长退火过程对过渡层材料的选择提出严格的要求。晶格常数的高度匹配和过渡层的连续性是最基本的要求，否则晶粒边界会为扩散提供通道。因为高温超导体的相干长度很短，质量差的过渡层的任何缺陷都会极大影响薄膜的质量和性能。迄今为止，已有好几种过渡层材料得到实际的应用。例如通过MgO过渡层可以在Si和GaAs基片上成功地原位制备出高质量YBCO薄膜。

在离子束辅助形成的双外延织构基片上已成功生长出高临界电流密度的YBCO/YSZ/CeO_2/Ni带材。两层过渡层采用PLD生长。其他一些方法，如电子束蒸发或溅射方法也可以用来生长高质量CeO_2和YSZ过渡层，用于制备高温超导体薄膜。表13.5-5为一些用于制备高温超导体薄膜的基片材料的物理参数。

表 13.5-5　一些用于制备高温超导体薄膜的基片材料的物理参数

基片材料	晶系	空间群	晶体结构	参数/10^{-10} m			密度 /$g\cdot cm^{-3}$	热胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	介电常数 (1 MHz)	介电损耗 $\tan\delta$ (300 K)	熔点 /℃
				a_0	b_0	c_0					
YSZ	立方晶		萤石	5.16	5.16	5.16		10	25	1×10^{-3}	2 550
MgO	立方晶	Fm3m	NaCl	4.213	4.213	4.213	3.58	13.8	10	9×10^{-4}	2 800
TiO_2	四方晶	P4/mmmm		4.584	4.584	2.953	4.26		100	1.4×10^{-4}	1 840
ZrO_2	斜方晶	$P2_12_12_1$	斜锆石	5.016	5.016	5.230	6.220				2 715
Si	立方晶	Fd3m	金刚石	5.43	5.43	5.43	2.330	2.6	12		1 410
α-Al_2O_3	六方晶	R3c	刚玉	5.57	5.57	8.64	3.96	8	9.5	2.2×10^{-5}	2 045
$CaGdNbO_6$	四方晶	I4/mmm	K_2NiF_4	3.663	3.663	12.01	5.94				1 840
Sr_2RuO_4	四方晶	I4/mmm	K_2NiF_4	3.873	3.873	12.745	5.911				



续表 13.5-5

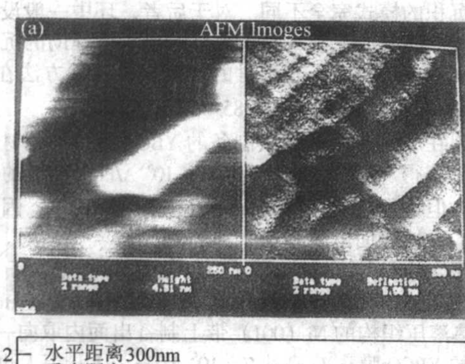
基片材料	晶系	空间群	晶体结构	参数/10^{-10} m			密度 /$g\cdot cm^{-3}$	热胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	介电常数 (1 MHz)	介电损耗 $\tan\delta$ (300 K)	熔点 /℃
				a_0	b_0	c_0					
$SrLaGaO_4$	四方晶	I4/mmm	K_2NiF_4	3.843	3.843	12.68	6.388				
$CaNdAlO_4$	立方晶	I4/mmm	K_2NiF_4	3.688	3.688	12.15	5.52		20	1.1×10^{-5}	
GaAs	立方晶	F43m	闪锌矿	5.653 8	5.653 8	5.653 8	5.316	6	13.18		1 238

2 高温超导体薄膜

2.1 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（Y-123）及相关材料的薄膜

早在1987年，YBCO作为第一个在液氮温区超导的铜氧化物超导体被发现，在常压下具有当时最高的超导临界温度（T_c = 90 K），这引起了世界范围内超导研究的热潮，直到现在，YBCO仍是铜氧化物超导体家族中的典型代表。因而，继 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 超导体薄膜制备成功后，YBCO薄膜的制备在世界范围内得到空前的发展。至今，YBCO薄膜在基础研究和器件应用方面一直占据主导地位。

值得注意的是，YBCO超导体薄膜多显现出螺旋方式生长。两个元胞层以下，多呈岛状，厚度达两个元胞层以上，岛与岛相连，螺旋位错密度随薄膜厚度增加而增大。10个原胞层以上厚度，螺旋位错可达 $10^9/cm^2$ 量级，这种螺旋位错的存在自然影响YBCO薄膜在器件方面的应用。所以，控制生长模式，特别是做到层状生长，会更有利于YBCO薄膜在基础研究和器件应用上发挥更重要的作用。图13.5-12～图13.5-14显示两个原胞层厚度薄膜至几十纳米厚薄膜的螺旋位错形成和发展趋势。



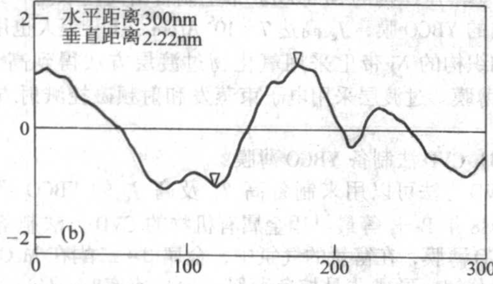


图 13.5-12 (a) 两个原胞层厚度的YBCO薄膜的AFM表面形貌图扫描，(b) 该薄膜典型的AFM线扫描图线

本节讨论YBCO和相关材料薄膜的制备和物理性质。

2.1.1 磁控溅射生长YBCO薄膜

磁控溅射是最早也是最重要的制备YBCO薄膜的方法。早在1987年，Burbridge等就采用直流磁控溅射制备了高质量YBCO薄膜。

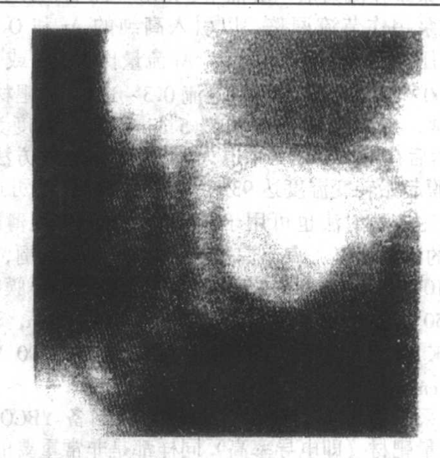


图 13.5-13 沉积在MgO基片上的YBCO薄膜上单个螺旋位错的AFM图像（扫描尺寸 157 nm×157 nm）

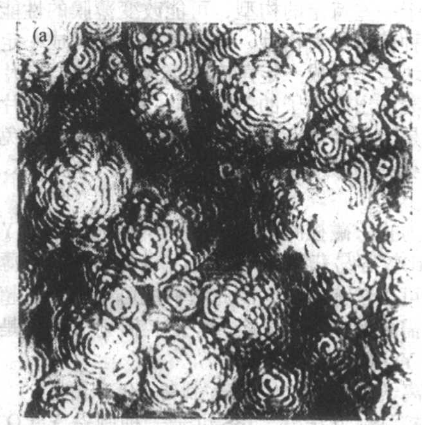




图 13.5-14 (a) 沉积在 $SrTiO_3$ 基片上的YBCO薄膜的STM图像（扫描尺寸 3700 nm×3700 nm），**(b) 沉积在 $SrTiO_3$ 基片上的YBCO薄膜的STM扫描图像**（扫描尺寸 2 070 nm×2 070nm）**二者均呈现出高密度的螺旋位错**

溅射制膜技术包括靶材制备和真空成膜两部分。溅射靶材 $YBa_{1.86}Cu_{2.86}O_y$（一种常用的靶材成分）采用固态反应烧结，即将 Y_2O_3，BaO_2 和 CuO 以阳离子比 Y∶Ba∶Cu = 1∶1.86∶

2.86配料混合在950～960℃烧结，中途取出研磨三次以使靶材成分均匀。烧结后研磨并压靶（一般直径3～7 cm，厚度5 mm左右），在960℃高温烧结48 h，炉冷至室温。高质量靶材最重要的参数是低的电阻率和高的超导转变温度（>91 K），而不在于它的缀密度，高质量靶材可以使用很久。靶材装入平面的磁控靶上，为和铜质基板紧密接触利于散热，可以使用银胶与靶子顶面接触。

真空系统在溅射前一般抽至5×10^{-4} Pa背底压强。分子泵或扩散泵用作节流调整，以引入高纯的Ar和O_2混合气体，总气压达到60～80 Pa，O_2：Ar流量比为1:3或1:4，阴极电压100～120 V，直流溅射电流0.3～1 A（随靶材面积而定）。通常，每次沉积前先预溅5 min，沉积温度为800～820℃，然后在400～450℃中退火大约30 min。此方法制备的YBCO薄膜起始转变温度达93 K，零电阻温度T_{c0}可达90 K。

射频磁控溅射法也可用于制备高质量YBCO薄膜，O_2：Ar=1:3的溅射气氛，直流偏压在100～120 V范围，背底气压为5×10^{-4} Pa。基片加热到200℃，沉积后，薄膜在O_2中升温到650℃退火1 h，又在850℃进一步退火1 h，薄膜T_{c0}可达80 K以上。在最佳控制条件下，$T_{c0}>90$ K，$J_c\geq1\times10^6$ A/cm^2。

对于采用直流或射频磁控溅射方法制备YBCO薄膜来说，高质量靶材（即电导率高）同样都是非常重要的。

溅射制膜方法有对靶和偏轴靶两种靶－基片组合构型。在最佳控制条件下，两种构型所制备的薄膜，T_c、J_c均无差别。对于一些特定的构型，可能改变薄膜的性能。

如一种偏轴溅射构型，是将基片与靶材成一定角度，或者使用一块与靶材成一定角度的挡板，挡板与基片相对，改变从靶材轰击出的原子的飞行方向，再沉积到基片上。设计这个过程是为了降低飞往基片的原子的动能，以免薄膜在生长过程中受到损伤。这样得到的薄膜T_c约90 K，$J_c\geq1\times10^6$ A/cm^2。

目前为止，磁控溅射法采用化学配比靶材（Y:Ba:Cu=1:2:3），比较容易获得高T_c及J_c的表面平整的薄膜。由于溅射速率可以精确控制，因此溅射法可用来制备超薄膜以及符合设计需要的多层膜。今天，磁控溅射方法仍是最广泛使用的制备YBCO薄膜的方法。

（1）离子束溅射法（IBS）制备YBCO薄膜

除磁控溅射方法外，IBS也是一种制备YBCO膜的重要方法，可以以原位和非原位制备过程生长超导的YBCO薄膜。这种方法在高温超导薄膜研究早期就被采用，一种典型的IBS制膜方法是：设备为Microscience IBEX－2000生长腔，采用扩散泵及机械泵组合真空系统。靶材成分为$YBa_{2.1}Cu_{1.54}O_y$，由多次反应烧结制成，离子束加速电压750～1 100 V，束流为15～30 mV，溅射功率为11.25～37.5 W。氩气以4 sccm速率流入离子源，在不同溅射条件下均保持一致。一个铜板位于靶下方用以减少溅射过程中可能对腔壁的污染，采用电阻加热的基片台平行于靶面，两者中心距离7.5 cm。沉积时基片温度超过600℃就可以得到结晶膜。更高的沉积温度有利于c取向薄膜生长。大部分研究中，采用670℃沉积，氧分压为2 Pa以保证所需要的钙钛矿结构的形成，但是这超过了IBS通常允许的4×13.33 mPa的真空要求。于是通过一个平的喷嘴，氧气以4.5 cm^3/s速率直接吹向基片两侧面。在退火过程中，为提高T_c，必须尽量提高薄膜中的氧含量，即在缓慢冷却过程中，腔体里充入约5×10^3 Pa氧气，这样制得的薄膜无需重新退火处理，T_{c0}高达80.5 K。通过调节靶材成分，改进成膜工艺，T_{c0}能得到更大的提高。

此后几年中，IBS技术得到很好的发展。1996年，采用聚焦的IBS方法制备出YBCO的Josephson结。1997年，采用双离子源IBS方法，在多晶的Ni-Cr合金衬底上以双轴织构的YSZ层为过渡层生长出高性能YBCO超导薄膜。

（2）脉冲激光沉积（PLD）方法制备YBCO薄膜

与磁控溅射相比，PLD方法相对简单，适应性广。首先使用PLD方法以单靶制备了YBCO薄膜的是Dijkkamp等。采用脉冲准分子激光器。靶材为名义化学配比，由传统烧结方法制成。靶材起始转变温度90 K，转变宽度0.3 K。靶材直径40 mm，厚度2 mm，采用一小型真空腔，背底真空5×10^{-4} Pa，激光由石英窗口进入（KrF准分子激光器，每个脉冲能量是1 J，半高宽30 ns）以45°聚焦在靶面。靶面处功率密度2 J/cm^2。基片一般距离靶面3 cm，接近靶中心法线位置。激光脉冲频率3～6 Hz，沉积薄膜过程中总计数千个脉冲，每次脉冲，靶材表面产生垂直的白色羽辉。沉积过程中气压10～40 Pa。为了保持溅射率恒定，防止靶材过度烧蚀，靶材缓慢旋转，沉积温度为450℃，随后在氧气中900℃退火1 h，缓慢冷至室温。薄膜厚度在衬底中心0.25 cm^{2}面积内的变化不超过20%。薄膜和靶材成分的偏差在10%以内。以这种方法在Al_2O_3基片和$SrTiO_3$基片制备的薄膜T_{c0}分别为75 K和85 K。

一种改进的PLD方法是加直流偏压环的构型。采用的准分子激光$\lambda=308$ nm，脉冲持续时间$\tau=45\times10^{-9}$ s，功率密度为2～3 J/cm^2。靶材用1－2－3配比YBCO靶，衬底和靶材间距5 cm。在加偏压的激光沉积过程中，一个放电环平行于靶面，相对靶处于300～400 V高电位，而基片处于浮地电位。压强保持在20～40 Pa（在距离靶材基片组合区外25厘米处测量）。在加上300～400 V的直流环的情况下，能极大地改善沉积质量。包括外延生长以及超导性能。对于以上沉积气压，以及基片－直流偏压环—靶材组成的几何构型，偏压不足以在真空腔中产生等离子体放电。这同那些放电辅助沉积的模式完全不同。对于后者，环中一般设计有大电流通过。还要注意到，对于采用等离子体辅助的沉积，是将氧引至基片位置而不是靶材的位置。以这种方法在$SrTiO_3$基片上制备YBCO薄膜T_{c0}在85～90 K范围。

用现在成熟的PLD方法制备的YBCO薄膜与靶材成分一致，容易获得90 K以上的T_c以及10^6 A/cm^{2}量级的临界电流密度。但是很难克服"outgrowth"（果粒）现象，因而难以将薄膜的微波表面电阻降到所需的值。

出于实用目的，Thivet等人用PLD直接在蓝宝石衬底上外延生长YBCO薄膜，最佳沉积温度为760℃。Norton等用PLD在热滚压织构的Ni（001）带上制备出面内取向一致的c轴定向的YBCO膜，J_c高达7×10^5 A/cm^2。List等人也用PLD在双轴织构的Ni带上采用氧化物过渡层方法得到高J_c的YBCO薄膜。过渡层采用电子束蒸发和射频磁控溅射方法制备。

（3）CVD法制备YBCO薄膜

CVD方法可以用来制备高T_c及高J_c的YBCO超导薄膜。1988年Berry等最早用金属有机物的CVD方法制备出超导YBCO薄膜，在富氧的气氛中，金属β－二酮在MgO衬底表面上分解，形成非晶棕色薄膜，生长速率8 nm/min。随后在氧气氛中920℃退火处理，得到暗灰色薄膜。薄膜在高温下表现为半导体电阻行为，在80～36 K出现超导转变，最终零电阻温度为20 K左右。

很多其他研究组采用热CVD法在850～950℃高温下制备出高T_c的YBCO薄膜，典型的如在总气压10×133.3 Pa（其中氧分压为（4～5）$\times133.3$ Pa，沉积温度为715℃的条件下采用冷壁反应器制备出T_{c0}（R=0）=85 K的YBCO薄膜。Kanehori等将沉积气压由10×133.3 Pa（氧分压4×133.3 Pa）减少到1.5×133.3 Pa（氧分压0.6×133.3 Pa），700℃左



右沉积，将 T_{c0} 从66 K提高到83 K。此后，又采用微波等离子增强CVD（即PE-CVD）在低温580℃和用热壁反应器成功制备YBCO薄膜，T_{c0} 和 J_c（77 K，零场）分别达到85 K和 10^5 A/cm²。Zhao等采用更高温度（730℃），PE-CVD方法（采用 N_2O 气体）制备的YBCO薄膜。T_{c0} 达到89～90 K，J_c（77.3 K，零场）为（1.0～2.3）×10^6 A/cm²。

1991年Yamane等在STO（100）单晶衬底上采用热CVD方法在700℃沉积了高质量YBC超导薄膜，不需要后退火处理。采用的源为Y、Ba、Cu的2，2，6，6－四甲基－3，5庚二酮，(thd)，这些源的蒸发温度各不相同，Y（thd)$_3$，为124～129℃，Ba（thd)$_2$ 为240～242℃，Cu（thd)$_2$ 为106～108℃。温度都较低，以减小它们在气相中的浓度，它们被Ar气载运到反应室中，流速为150 mL/min。另外，纯氧（>99.9%）或者混合1%纯氩的氧、氩混合气体以250 mL/min流速导入反应室，总气流量为750 ml/min，沉积时总气压为10 Tor。在沉积完成后，在760 Torr纯氧气氛中以10℃/min降至150℃，这种方法制备的YBCO薄膜的 T_{c0} 达到89 K，J_c（77 K）达到2×10^{6}A/mm²。

由于CVD方法的优越性，近几年来得到很大发展。如采用液体源，应用MOCVD方法制备YBCO厚膜。发展综合的制备YBCO薄膜的MOCVD制备技术，以进一步原位制备出结晶质量高、超导性能优良的YBCO薄膜。

（4）液相外延（LPE）法制备YBCO薄膜

在制备高温超导YBCO薄膜的方法中，LPE是非常新的方法。由于液相外延是一种平衡态的结晶成膜过程，应该能生成结晶度好的薄膜。因此对其可能的缺陷的研究比气相的非平衡态成膜更引人注意。正因如此，1997年，Kitamura采用LPE法在单晶衬底上制备YBCO薄膜，并研究结构缺陷导致的磁通钉扎问题。

Klemenz在（110）$NdGdO_3$ 衬底上用LPE法生长YBCO薄膜，观察到由螺旋生长模式形成的表面形貌。发现对于Burgers矢量 b 较大的单个位错，台阶间距随台阶高度线性增长。对于 $b>1$ 的复杂位错，台阶间距减小，呈现为 ε 因子的函数。台阶密度在薄膜表面为常数，这为扩散－限制模式生长的一种表现。液相（LPE）和气相生长YBCO薄膜的差别表现在螺位错的形成和生长上，气相生长的薄膜中，经常观测到间距很小的螺旋，这是因为有更高的驱动力所至。计算表明，以PLD方法生长薄膜，驱动力 ΔG = 37 000 J/mol，而以LPE方法生长薄膜，ΔG（过饱和度 ΔT = 2.5℃）= 285 J/mol。在平衡态，螺旋位错的中空芯子区应当等于Frank半径，测量结果与理论符合，如同由表面张力模量和剪切模量可得到的值。

进一步和气相沉积相比，LPE容易得到平整的YBCO层，但是存在结构缺陷。第一类缺陷是在LPE生长阶段产生的，不仅依赖于生长系统，更依赖于生长条件（过饱和度、温度等），可以通过控制生长条件来减少。第二类缺陷发生在后生长阶段。产生于生长层的冷却、氧化过程，主要由薄膜和衬底材料内禀性所决定。

由于准平衡的条件，在LPE法制备薄膜中可以生长出宏观尺度的螺旋位错，它提供了彼此具有很大间距的连续的台阶群，可以扩展至整个膜表面。单个台阶间距超过10 μm的平坦区域可以用来制备隧道结。这些薄膜生长中产生的缺陷依赖于薄膜厚度、错配位错、堆跺层错等，这些位错起的作用是释放由于晶格失配造成的应力。而在生长完成后的降温充氧过程中，由于衬底和薄膜热膨胀系数差异产生的应力，通过特定方向产生的孪晶而得到释放，从而导致了粗糙的表面。

在以LPE方法生长薄膜的过程中，调节过饱和度，可以在（110）$NdGaO_3$ 衬底上获得 a 取向、c 取向或 a、c 混合取向的YBCO薄膜。在低过饱和度，一般为 δ = 0.03，是生长 c 取向YBCO膜的适当条件。减小 δ，生成 a 取向YBCO薄膜。如果增大过饱和度（$\Delta T\geqslant$3℃）会获得 a/c 混合或纯的 a 取向YBCO薄膜。所以，以LPE方法生长YBCO薄膜，过饱和度是调节取向生长的一个重要参数。

（5）采用全碘前驱物制备YBCO薄膜

全碘化物前驱法是近年来出现的YBCO薄膜制备的新方法。在1999年首先用此方法在单晶衬底上制备了YBCO薄膜。这些金属碘化物都在充满Ar气的手套箱中进行称量操作，以碘化钇（Alfa公司，纯度99.9%），无水碘化钡（Alfa公司，纯度99.999%），碘化亚铜（Alfa公司，纯度99.999%），碘化氨（Allied Chemical&Dye公司生产，纯度99.5%），2－甲氧基乙醇（Alfa公司，光谱级纯度），二甲基甲酰胺（Alfa公司）和异辛醇聚氧乙烯醚（4－（C_8H_{17}）C_6H_{10}（OCH_2CH_2）$_n$OH，n = 10，Aldrich公司）为起始原料，无需进一步提纯。

YI_3（0.393 g，0.837×10^{-3} mol）和 BaI_2（0.655 g，1.675×10^{-3} mol）溶于6 mL的2－甲氧基乙醇中，溶液成浅黄色。碘化亚铜（0.478 g，2.511×10^{-3} mol）和1 mL二甲基甲酰胺混合成悬浮液，再加入0.35 mL碘化氨二甲基甲酰胺溶液(0.34 mol/L)使之溶解。虽然碘化铜溶解度很小，但是在存在较高浓度反阴离子的情况下溶解，形成络合物溶解反应为，$CuI+nI^-\rightarrow[CuI_{n+1}]^{n-}$。

碘化氨可以30%～35%（体积比）溶于二甲基甲酰胺中，这就导致了含有碘化氨的甲氧基乙醇和二甲基甲酰胺两种溶体的互溶，这就使各种金属碘盐在溶体中均匀分散，形成室温下浅亮黄色液体。在真空中蒸发浓缩至2 mL，基于总阳离子浓度来说为2.5 mol/L，加入10%体积比的异辛醇聚氧乙烯醚以增加黏度，为旋转涂布作准备。

Y、Ba、Cu的碘化物溶体采用涂布光刻胶的甩胶机涂布在（100）STO衬底上，STO衬底事先在丙酮中超声清洗10 min，在氧气中加热至950℃处理30 min，然后冷至室温。甩胶机以4 000 r/min转速持续40 s，以获得均匀涂层，甩胶均在室温下操作。

热处理过程包括在纯氧流动气氛中以25～50℃/min加热至820℃，保持10～30 min，以5℃/min降至500℃，此时纯氧气氛被换成低氧压混合气体，由高纯Ar气与纯氧按比例混合进行退火。在退火完成后，重新恢复成1 atm纯氧气氛予以冷却。

由于反应前驱物为Y、Ba、Cu的金属碘盐，在分子尺度上均匀混合，反应和结晶所需的扩散长度大大减少，所以薄膜化学成份结构都非常均匀。这种方法也不需要真空设备，可以短时间内制成大尺寸YBCO薄膜，避免形成 $BaCO_3$ 中间产物。X射线分析表明薄膜为（100）取向生长，T_c = 90.3 K，77 K零磁场下 J_c = 1.3×10^5 A/cm²，70 K零磁场下 J_c = 2.5×10^5 A/cm²。

2.1.2 YBCO薄膜的物理性质

（1）超导转变温度

对YBCO薄膜而言，超导转变温度 T_c 是最基本也是最重要的性能。在单相的体材料发现之后不久，薄膜超导电性受到极大的重视。

早在1987年，国际上不少实验室就开展了对YBCO超导性质的研究。对于由直流磁控溅射法生长的YBCO薄膜，以电阻法测量的超导转变随成分的变化的研究表明：高 T_c 超导相为 $YBa_2Cu_3O_7$，这是因为样品中相应 T_c 最高的化学成分均为Y:Ba = 1:2，Cu原子比例在55%～60%之间。早期对这种材料相结构的表征，Midiel及Raveau曾作过报道。特

别是，从图 13.5-15 看出，超导转变至少有两个，分别对应不同的超导相。超导转变展宽是因为薄膜的二维特性，因在薄膜中要形成完全超导的渗流路径，必须至少有 50% 以上随机分布的晶格是超导的。而对三维体材料不同，只要 17% 的随机分布的晶格超导即可形成完全的渗流通道。以“123”化学配比靶材和直流磁控溅射制备的 YBCO 薄膜，一般都能是 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 单相，$T_c \geqslant 90$ K，$J_c \geqslant 1\times10^6$ A/cm^2。

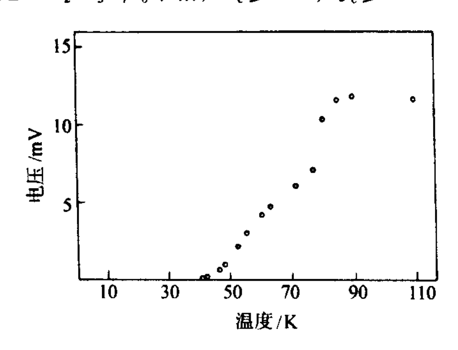


图 13.5-15　对于平均组分为 $Y_{0.17}Ba_{0.34}Cu_{0.5}O_y$，厚度为 500 nm 的薄膜样品，采用四端法测量的电阻转变。触点宽度为 3 mm，间隔为 2 mm，测量电流为 10 pA

用射频磁控溅射法和后退火工艺过程在 Al_2O_3 基片上制备的 YBCO 薄膜 T_{c0} 达到 65 K，影响 T_{c0} 上限的是 YBCO 和基片的扩散反应，而在 $SrTiO_3$ 基片上制备 YBCO 薄膜，T_{c0} 达到 80 K 以上，如图 13.5-16 所示。J_c 达 1×10^6 A/cm^2 以上。

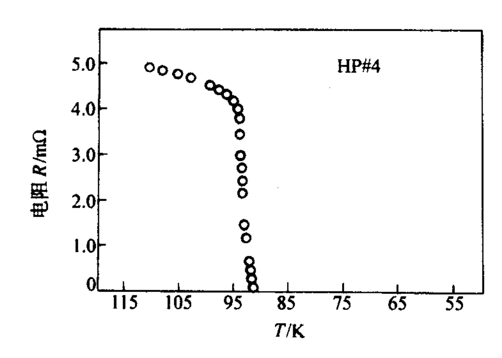


图 13.5-16　Ba-Y-Cu-O 薄膜的电阻转变曲线，零电阻温度达 80 K 以上

随着基片质量和制备工艺的改善，1987 年以后，世界上很多实验室，先后都能制备出 c 取向单相 YBCO 薄膜，T_{c0} 都达到 90 K 以上。零磁场冷却和磁场冷却的磁化强度测量表明薄膜中的体超导含量达到 90% 以上。

（2）临界电流

高温超导体薄膜，特别是 YBCO 薄膜的临界电流 J_c 是一项重要指标，是其可以作为基础研究的材料的可靠性标志，也是可用于研制器件，实现可安全使用的重要标志。在 1987 年发现 YBCO 后不久，Chaudhari 等测量了在 STO 基片上外延生长的 YBCO 薄膜的临界电流，77 K 时 J_c 超过 10^5 A/cm^2，4.2 K 下 J_c 超过 10^6 A/cm^2。同年，Enomoto 等用磁控溅射法在 STO 衬底上外延 YBCO 薄膜，在不同方向上测定 J_c。对于 $T_{c0}=84$ K，转变宽度达 6K 的样品。77 K 下，$J_{c/\!/}$ 和 $J_{c\perp}$ 分别为 1.8×10^6 和 10^4 A/cm^2，这里 // 和 ⊥ 分别表示电流平行或垂直于铜氧平面，$J_{c\perp}$ 比 $J_{c/\!/}$ 低两个数量级，表明了 YBCO 中电子结构的二维特性。

对于 J_c 和磁场的关系，Tome-Rosa 等采用磁控溅射法制备 c 轴取向 YBCO 薄膜，刻蚀成 5～10 μm 的窄带，测量了在不同磁场下的临界电流。感应法测量，得到其 T_c 约为 90 K，转变宽度小于 0.5 K，采用 Hall 效应估算的每单位元胞的载流子数目从 240 K 随温度线性减少，线性外推至 $T=0$ 时为零。但是对于磁场垂直于电流方向，与 c 轴成一定角度，临界电流对角度的依赖性的高精度测量表明，当磁场平行于铜氧面（即 $B\perp C$）时，J_c 迅速增大到极大值。对于磁场 $B/\!/C$ 情形，100 nm 厚的 YBCO 薄膜的 J_c 的测量结果和温度及磁场的三维关系如图 13.5-17 所示。$B=0$，$T=77$ K 时，J_c 约为 4×10^6 A/cm^2，而 $T=20$ K 时 J_c 升至 3×10^7 A/cm^2。低温时 J_c 对磁场 B 依赖性不大。值得注意，一直到 30 K，J_c（B，T）可以用普适函数 $J_c(T,B)=J_c(0,B)^* \times \left[1-\dfrac{T}{T_c(B)}\right]^\alpha$ 来描述，其中 $\alpha=1.5\pm0.1$。

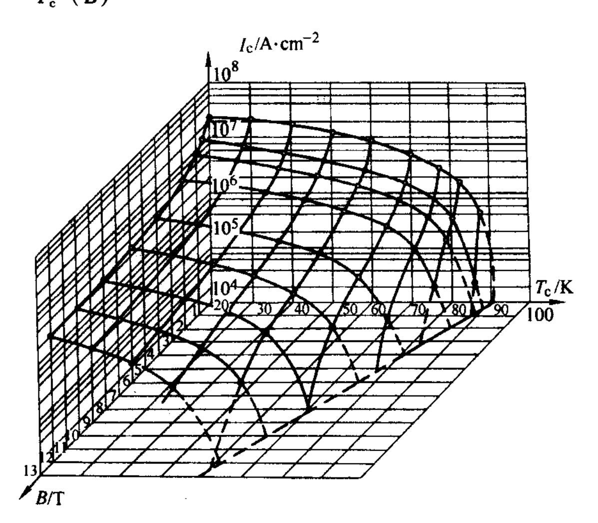


图 13.5-17　当磁场平行于 c 轴方向时的 J_c（B，T）的三维图示

近几年，J_c 的研究依然非常广泛。Schmehl 等采用过掺方法，将 YBCO 晶界的 J_c 提高到前所未有的极限，采用 Ca 掺杂，其最高的临界电流密度比以前的记录提高了 7 倍。

Dam 等讨论了 YBCO 超导薄膜中高 J_c 的原因。在零磁场、4.2 K 的情况下，他们获得 J_c 高达 10^7～10^8 A/cm^2，并发现 J_c 的强的磁场依赖性，即强的 J_c 对磁通的钉扎关系。但是不清楚是哪种缺陷起钉扎作用，即不知是位错、晶界、表面起伏，还是反相晶界对磁通钉扎起作用。于是采用一系列微加工刻蚀方法解答这个难题，发现刃型和螺型位错（技术上可以很好地定位）这些线性缺陷，提供了良好钉扎中心，是薄膜高 J_c 的原因。而且还发现在小磁场下，J_c 和线性缺陷的密度无关。这种本征线性缺陷，同人工制造的柱状缺陷不同，呈现自组织的短程有序，所以，YBCO 薄膜提供了一个有效的系统研究具有确定缺陷的超导体中的涡旋态问题。

Trajanovic 等在无孪晶的 a 取向 YBCO 薄膜上测量了 J_c 对温度及磁场取向的关系。磁场相对晶轴的夹角对 J_c 有着至关重要的影响。当磁场沿着 CuO_2 面的 b 轴方向，J_c 则达到极大值。而对于沿着 c 轴方向的超流电流，当温度趋近 T_c 时，存在一个由晶界钉扎到表面/界面钉扎的过渡。

Mezzetti 等通过研究晶粒内及晶粒间相关缺陷对 YBCO 薄膜 J_c 的影响，找到决定 YBCO 薄膜无阻载流能力的主要机制。发现具有本征晶界缺陷的 YBCO 薄膜的磁性质，可以和人工导入柱状缺陷的薄膜的磁性质相比较，这些磁性质由交流磁化率测量、电阻测量、以及结构表征来研究。而一般 J_c 值用 Clem 和 Sanchez 模型从磁化率数据提取。对于未处理过的薄膜，晶界关联的缺陷是在由薄膜生长过程的调整形成的大小均匀的岛之间产生的。而柱状缺陷由 0.25 GeV 高能

Au 离子辐射产生。由临界电流 J_c 对磁场的双对数依赖性，J_c 对温度的依赖性以及对不可逆线的分析，得到 J_c 对磁场 B 的解析表达式，

$$J_c(B) = J_c(0)\frac{k^2}{k^2+B}\coth\left(\frac{\pi k}{2B^{\frac{1}{2}}}\right)$$

$J_c(0)$ 及 k 都是为拟合实验数据的参数。该模型指出在低温大电流区域晶粒间的钉扎是通过阻挫的 Josephson 结网络起主导作用实现的，而晶粒内部钉扎只在不可逆线附近起作用。

(3) 热电动势

早期，热电动势 (V_p) 的研究仅在 YBCO 单晶上进行。在 c 轴方向观测到由热脉冲导致的瞬态电压，这种热诱导的电压被认为是热电效应。之后，这方面的研究发展到对不同掺杂的 YBCO 单晶在不同温度及外电场条件下进行。

1996 年，Grachev 和 Pleshakov 在 YBCO 薄膜上进行了热电动势研究，发现 V_p 对温度存在非同寻常的关系，在稍高于 T_c 处出现峰值，在更高的温度 V_p 改变符号，意味着 T_c 附近电荷自发极化，P_s 发生突变。为了澄清超导转变对 P_s 的不连续性的影响，在施加外磁场的情况下对 V_p 加以测量，发现磁场对 V_p 有强烈影响，显著地压低了热电势峰，但同时并未发现峰位向低温方向移动，P_s 以及 V_p 峰位在磁场中对温度的依赖性，表明 T_c 以下 P_s 仍然存在，并对热电动势效应起着决定性的作用。在 T_c 附近 P_s 的突变可能来源于 YBCO 的结构不稳定性。

非静态热电压 (NSTV) 信号的温度依赖关系如图 13.5-18 所示，V_p (T) 在超导转变温度附近的特性可以分为三部分：①T_c 附近尖锐峰结构 (区域Ⅰ)；②符号不变，信号缓慢增加，随之逐渐衰减 (区域Ⅱ)；③在 $T=T_m$ 处，信号反转并呈线性增长 (区域Ⅲ)。这里，有两个实验事实对解释信号特征非常重要。首先，最强峰值在 $T>T_c$ 处 (这里 T_c 取电阻温度曲线斜率最大处的温度)；其次，信号强度对温度的依赖关系以入射光强度标度，发现信号幅度随光强呈线性关系变化，但以上行为所在的温度范围保持不变。

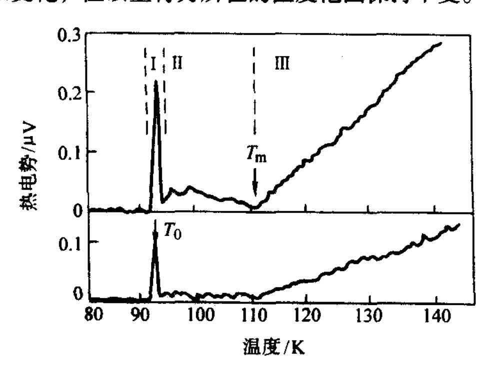


图 13.5-18 对于两次不同强度的入射光，热电信号的温度行为曲线。在 YBCO 薄膜 T_c 附近和温度高于 T_m 时测量的热电信号电压的符号是相反的

(4) c 轴方向输运性质以及 Hall 效应

YBCO 的 c 轴输运性质是颇引起兴趣和十分重要的课题，研究得也相当广泛，Abrikosov1995 年提出一个理论描述不同氧掺杂的 YBCO 的 c 轴方向静态电导行为。这是基于 CuO_2 面之间局域中心共振隧道导致的电子跳变行为的。Prusseit 等人采用缺氧的 YBCO 薄膜来研究 c 轴方向输运性质，图 13.5-19 表明 T_c 随薄膜氧含量的变化。图 13.5-20 为四个样品的 c 轴电阻率随温度变化关系，标注了相应的 T_c，各向异性比 r 由 ab 面和 c 轴方向 T_c 以上的电阻率比值求出 $r=(\rho_c/\rho_{ab})^{1/2}$。很明显，随氧含量减少，$c$ 轴方向输运由金属性过渡为半导体行为，$\delta\approx0.5$，接近金属－绝缘体转变，r 迅速增加到 80。

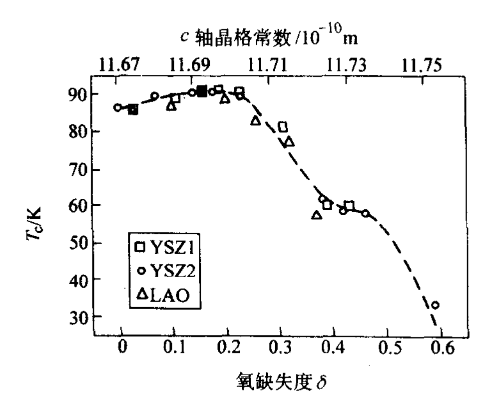


图 13.5-19 采用热共蒸发法在不同基片上生长的 YBCO 薄膜，其 T_c 随氧缺损量的变化关系

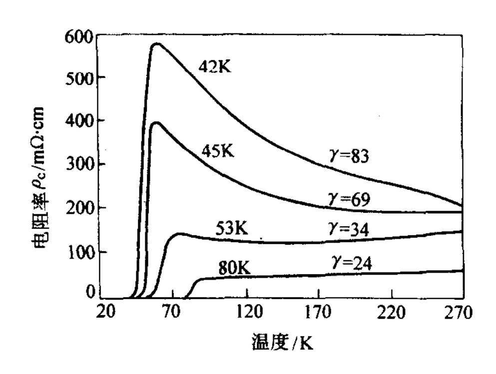
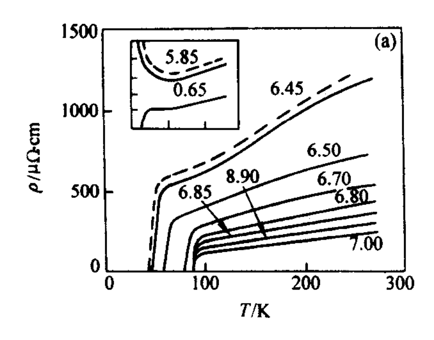
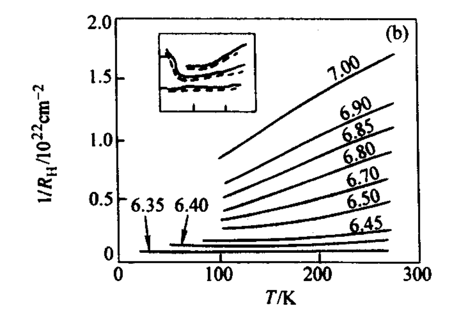


图 13.5-20 从四个不同缺氧量的 YBCO 薄膜测量得到的 c 轴电阻率的温度依赖关系，图中标出了各样品的转变温度和各向异性比

Hall 效应的研究也是 YBCO 输运性质研究的一个重要方面。研究显示，当磁通线平行于铜氧面时，Hall 电阻为负，这与磁场垂直铜氧面的情形形成鲜明对照。在文献中，对于一系列不同氧含量的 YBCO 薄膜，Hall 系数、T_c 以及临界电流密度 J_c 之间存在着强的关联。随着缺氧量 δ 的增加，YBCO 薄膜的电输运性质呈现系统性地变化，电阻率 $\rho(\delta)$ 以及 Hall 系数 $R_H(\delta)$ 随 δ 的增加以相近的速率增长，而 Hall 角 θ_H (定义为 $\tan(\theta_H)=R_HB/\rho$) 变化不大 (见图 13.5-21)。所有薄膜样品中，$J_c(\delta, H=0)$，即电流自场决定的 J_c 在 "90 K 平台" 成分区域边缘附近随 δ 增加趋向于 0 (见图 13.5-22)。但是 $J_c/J_c(H=0)$ 随温度及磁场的变化关系在 $\delta<0.15$ 时保持不变 (图 13.5-23)。当 $\delta>0.3$ 时，$J_c(\delta, H)$ 随磁场变化与多晶的块材 YBCO 类似，磁通流动 Hall 转变导致系统性的 "噪声"，呈现颗粒膜型特性 (见图 13.5-24)。磁通钉扎能由 $J_c/J_c(H=0)$ 和磁场下的电阻转变二者的磁场依赖关系决定。在 90 K 平台，大部分薄膜的电阻转变过程都没有出现展宽，可是在 90 K 和 60 K 平台之间区域都存在展宽行为。在低氧压退火的薄膜都显示出随 δ 变化的尖峰 T_c 行为，这与高氧压退火薄膜的 90 K 平台行为完全不同。而 Hall 系数并不依赖于处理过程，这表明，"可测量的" 载流子密度的差别并不与不同 $T_c(\delta)$ 直接相关。$1/R_H$ 具有线性的温度依赖关系，这与 Luffinger 液体理论预言一致，意味着载流子密度随 δ 增加 (氧含量减小) 而稳定地减少。Hall 角对缺氧相对不敏感的事实表明，在磁场平行





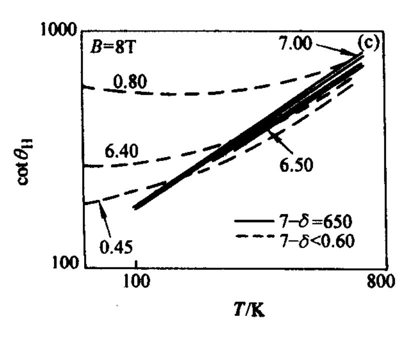


图 13.5-21　PLD 法制备的 YBCO 薄膜样品的电阻率（a），Hall 系数的倒数（b）和 Hall 角的倒数（c）随温度以及缺氧量 δ 的变化关系
插图为室温退火的正交－Ⅱ相，与其他样品有明显的不同。（a）和（b）图中的虚线代表样品从 200℃迅速冷却的行为，相应的实线为时效处理 4 天的样品曲线。（c）中 Hall 角倒数采用对数－对数曲线坐标，以便更好地看出其相对于氧的缺失的 T^2 行为

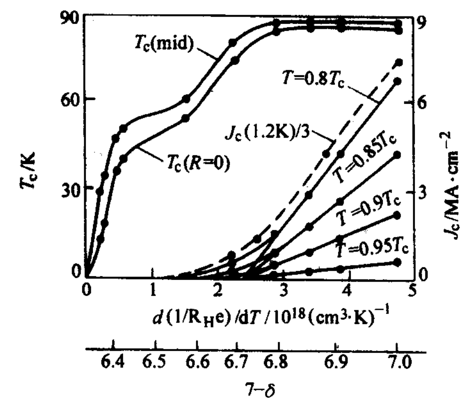


图 13.5-22　超导转变温度 T_c，由固定的约化温度估算的临界电流密度 J_c 作为氧缺失 δ，或由 Luttinger 液体
理论得到的“表观载流子浓度”的函数，在图中注意到，在 J_c 于 90 K 平台的边缘附近外推至零，表明体系中存在相分离，只有充分氧化的相才有高 J_c。实（虚）线是激光溅射（B_aF_2 处理的）YBCO 薄膜样品，由于薄膜厚度的差异，不同曲线的外延并不严格地相交于同一点

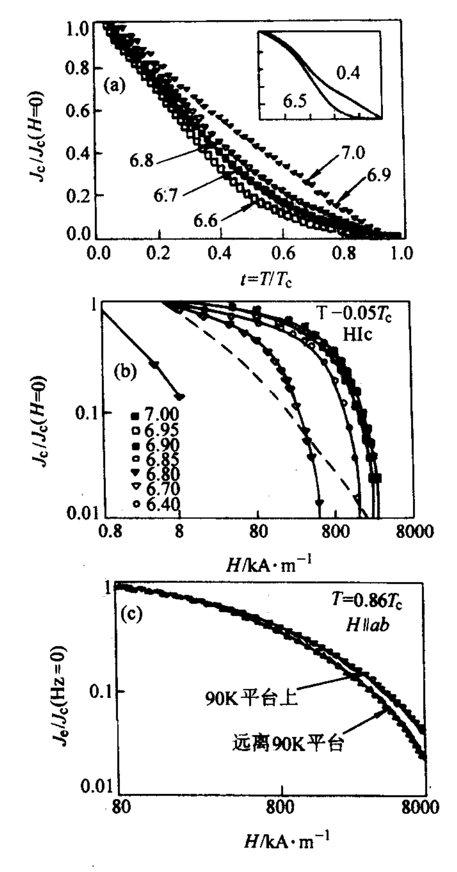


图 13.5-23　各种氧含量的样品约化的临界电流密度和温度的关系（a）和外加磁场（H//C）的关系（b），以及和外加磁场 H//ab 面的关系（c）90 K 平台上，尽管 J_c（0）随氧含量降低而急速减少，钉扎能却没有明显改变。有趣的是，（a）中远离 90 K 平台的曲线的行为类似于超导体/正常金属/超导体（SNS）邻近隧穿行为（实线所示），虚线是具有代表性的多晶样品，当 $\delta>0.2$（氧含量≤6.8）时呈颗粒膜导电行为

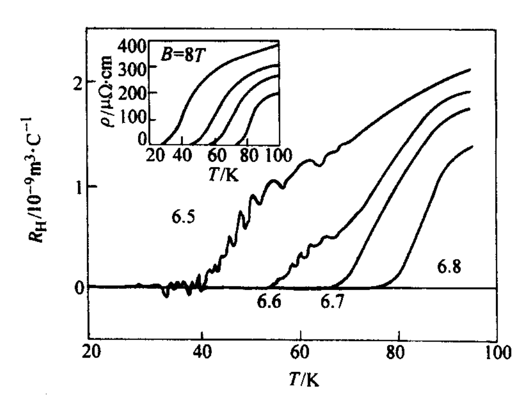


图 13.5-24　在 8T 磁场下不同氧含量的样品的磁通流动 Hall 系数
所有 $\delta>0.3$ 的 Hall 转变表现出可重复的起始超导转变的分布行为，不过，这种起始行为既未在 90 K 平台也未在类似插图中的电阻转变行为中观测到

于 c 轴的情况下，只有预言的位于费米面的四个电子带中的一个决定 YBCO 的正常态性质。另外，当氧含量达到90 K平台边缘，J_c 外延到零，说明系统存在一种相分离，只有充分氧化的相才有高临界电流密度。其次，在 90 K 平台处，由临界电流密度的磁场依赖关系决定的钉扎能几乎不变，这和磁通蠕动模型的研究结果相一致。

到目前为止，c 轴方向的输运性质的研究仍是一个需要



深入的课题，因为它涉及样品结构的完整性和氧含量的精确测量。

（5）微波特性

由于YBCO超导薄膜的优异性质，其微波应用研究越来越广泛。衡量高温超导体薄膜实用性的两个主要性能是微波表面电阻 R_s 以及微波磁性质。

1990年，Char等采用平行板谐振腔技术测量了在 Al_2O_3 基片上生长的YBCO薄膜的Rs。1997年，Findikoglu等也采用此技术对生长在多晶氧化铝，Ni基合金上的超导YBCO薄膜的 R_s 作了测量。他们都观察到了Rs与薄膜面内镶嵌结构有很强的关联。对于YBCO薄膜，目前所得到的 R_s 一般可优于250 μΩ，满足微波器件应用要求。

微波磁性质也是微波应用的重要性能。高温超导微波磁性质涉及到微波磁通动力学。1997年，Han等设计了一个谐振腔微扰测量系统（CPS），可以同时测量谐振腔中心频率 f 及品质因子。根据谐振腔微扰理论的分析，得出MgO基片上YBCO膜的微波磁化率 $\chi=\chi'-j\chi''$。其转变温度为91 K，虚部 χ'' 峰值位于85 K。可是，采用传统的传播线方法测量的转变温度以及40 K处Rs分别为86 K，180 μΩ。比较了两种测试系统的差异，认为，对于0.1～1 μm厚度的高温超导体薄膜的磁化率测量，CPS是最有希望的技术。

YBCO薄膜的微波特性强烈地依赖于表面微结构和表面超导电性。所以，什么是微波特性参数的上限有赖于薄膜样品质量的提高，特别是结构的完整性。

2.1.3 YBCO相关材料薄膜

随着YBCO薄膜研究的发展，其相关材料薄膜也受到重视。它们对高温超导机制的研究及实用都是非常重要的。现已清楚，所有稀土元素（除Pr外）替代YBCO中Y都能获得几乎相同的超导电性（$T_c\geqslant 90$ K）。一些相关的薄膜也有非常优异的性能和应用前景。表13.5-6给出了一些代表性材料的晶体参数。

表13.5-6 YBCO相关材料薄膜的晶格常数

10^{-10} m

YBCO相关材料	a	b	c
$PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	3.882	3.930	11.790
$HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	3.820 5	3.885 1	11.682
$NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	3.859 0	3.911 2	11.741 2
$GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	3.835 0	3.894 7	11.699 2
$SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	3.845 8	3.903 3	11.727 2

（1）$Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$（YPBCO）薄膜

在YBCO的相关材料中，YPBCO是最重要的一类。不像其他的YBCO的相关材料，$PrBa_2Cu_3O_7$（PBCO）为非超导材料。在YPBCO中Pr的含量会强烈地改变YPBCO的载流子浓度，有助于更好地了解Pr对123相材料超导电性的影响。另一方面，YPBCO薄膜中可以调控的载流子浓度能在某些器件应用方面如场效应晶体管中发挥作用。

YPBCO薄膜可由多种方法制备。其中PLD方法和磁控溅射是最常用的有效方法。1996年，Dieckmann等用PLD方法制备一系列不同Pr含量的YPBCO薄膜，基片为（100）STO，所用激光光源为KrF准分子激光器，波长 $\lambda=248$ nm，脉冲宽度为25 ns。对于富Y和富Pr成分的薄膜，采用的激光的功率密度分别为1.67 J/cm² 和2.29 J/cm²，沉积气氛分别为8 Pa及3 Pa氧气。沉积温度均为815℃，靶基距为100 mm。各种成分靶材均由 Y_2O_3（99.999%）Pr_6O_{11}（99.99%）$BaCO_3$（99.997%）及CuO（99.999%）原料作固态反应制备。所制备的薄膜均具有平整的表面。

YPBCO薄膜的超导转变温度随Pr含量 x 增加至0.1就急剧下降；$x=0.5$，T_c 为30～40 K；当 x 达0.6时，超导电性基本消失。所以，研究其场效应宜选用 $x=0.4\sim0.6$ 范围的薄膜。$Y_{0.9}Pr_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$ 薄膜还表现出特有的超导-绝缘体转变的尺寸效应，研究采用的样品为YBCO/超薄YPBCO/YBCO平面结构，YPBCO层输运性质与其厚度和长度的尺寸密切相关。当薄膜厚度小于8 nm，YPBCO层发生超导绝缘体转变，此时铜氧面的面电导率近似4 e^2/h。在同等厚度情况下，小于10 μm长的导电通道的电导率要比100 μm长的导电通道电导率要高。这表明在绝缘相YPBCO中存在厚度依赖的关联长度。

YPBCO薄膜的超导电性和电输运性对Pr含量的关系的研究，仍是一个基础和应用研究的广为关注的课题。

（2）$Y_{1-x}Ho_{x}Ba_2Cu_3O_7$ 薄膜（YHBCO）

早期对YHBCO的研究多集中于陶瓷块材。从应力磁通钉扎的角度考虑，相对于未替代的纯R－123相，在固溶体 $Y_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_7$（R为稀土元素）中，由于R代替Y，晶格失配产生应力场，导致磁通钉扎力会有很大提高。而用Ho代替Y，应力场导致的钉扎力在量上可以和传统超导体中螺旋位错以及球状包含物导致的钉扎力相比较。

有多种方法可以制备YHBCO薄膜，其中MOCVD法是最有效的方法之一。对在STO（100）基片上外延生长的 c 轴取向的 $Y_{1-x}Ho_{x}Ba_2Cu_3O_7$（YHBCO）薄膜（$x=0$，0.3，0.35，0.45，1），根据交流磁化率测量，其 T_c 在90.0～91.7 K，J_c（77 K，100 Oe）均达到 7×10^5 A/cm² 或以上。表现出薄膜超导性质与Ho的代人量 x 无关。这表明，虽然这种替代导致应力的存在，对磁通钉扎有影响，但不影响零场的超导电性。

用MOCVD制备YHBCO的一般具体做法是：采用单源粉末闪蒸，采用竖直热壁反应器式构型装置，解决了以前单独对各种成分蒸发率以及气流过程都必须分别精确控制的难题，基片顺次采用去离子水、丙酮、戊烷超声清洗、Y $(thd)_3$、Ho $(thd)_2$、Cu $(thd)_2$ 作为反应前驱体。它们都经过真空升华提纯，并保存在干燥器中，沉积时，按比例混合均匀的前驱体粉末放入物料投送器中，由振动装置连续地投送到270℃的加热器中，迅速蒸发为气体。Ar气作为载运气体，氧气流直接通入反应器中。氧压为2.5 Torr，总气压为10 Torr。基片温度为800℃。基片台以每秒两周的频率转动以保证成膜均匀性。沉积完成后缓慢降至400℃，在氧气中退火30 min即生长取向的YHBCO薄膜。

（3）$NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（NBCO）薄膜

NBCO也是一类研究十分广泛的YBCO相关材料，目前的薄膜质量水平是，在LAO单晶基片上外延生长的 $NdBa_2Cu_3O_7$ 薄膜，$T_{c0}=93$ K，J_c（77 K，$H=0$）$=3\times10^6$ A/cm²。在Mg（100）基片上制备出的NBCO薄膜 T_{c0} 达到了95.2 K，J_c（77 K）$=1\times10^6$ A/cm²。

NBCO薄膜可以用多种方法制备。1998年，Nagata采用雾化感应耦合等离子体（ICP）蒸发法制备NBCO薄膜。等离子体炬由一对同心的熔融的石英管构成，管外为铜线圈。两管间通冷却水，内管为高温的 $Ar-O_2$ 等离子体，输入功率为8 kW，频率为4 MHz。由于有机物溶体可能会导致等离子体的失稳，因此选择适当的有机溶体非常重要，2-甲氧基乙醇和有机金属溶胶稀释后作为生长源。前驱体经过超声雾化器雾化后以Ar为载运气体，引入ICP装置，沉积在单晶MgO（100）基片上，基片由加热器加热。由于等离子体尾焰温度很高，也同时对基片加热。基片背面装有热偶以测量温度。同时可以通过调整基片与等离子体焰底部的距离来改



变基片温度，此距离被定义为基片距离，影响薄膜制备的主要因素为基片距离以及腔内的氧偏压。

这种方法制备 NBCO 薄膜的技术参数选择性小。例如，只有当基片距离 25 cm，氧气和氩气的气压比的对数为 -2.7。才能获得外延性好的 c 取向薄膜。基片距离影响着尾焰区域气源的热学及物理状态，基片距离和氧偏压都影响薄膜的晶化，原位生长的薄膜只有在氧气中长时间退火才能出现超导电性。

也可以用射频溅射方法在 STO 上制备 NBCO 薄膜。优化的生长条件为基片温度 T_s = 740 ~ 780℃，溅射气压 12 ~ 18 Pa，p_{Ar}/p_{O2} = 2 ~ 4。典型的薄膜厚度为 200 nm。此条件下 NBCO 薄膜 T_{c0} 约 89.5 约 90.5 K。X 射线衍射 $\theta \sim 2\theta$ 扫描显示薄膜为良好的 c 取向，膜（005）峰摇摆曲线半高宽一般达到 0.2° ~ 0.3°。

T_{c0} 与 c 轴晶格常数的二次曲线关系对应于高温超导体材料普适的 $T_c \sim n$（n 为载流子浓度）的电子相图。采用高温 X 射线衍射技术检测了氧的逸出率，结果表明氧的逃逸发生在 770 K，导致 c 轴晶格参数增大。

（4）$GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（GBCO）薄膜

GBCO 也是 YBCO 相关材料中研究得比较多的一种，在 LAO 单晶衬底上生长的 GBCO 薄膜可以达到很好的临界参数，T_{c0} = 92.5 K，转变宽度 0.57 K，J_c（77 K）达到 3.6×10^6 A/cm。

GBCO 薄膜可以用直流磁控溅射法制备，即平面单靶溅射。典型的工艺路线是：靶材为化学配比，直径 40 mm，厚度 3 ~ 7 mm，由高纯 Gd_2O_3、$BaCO_3$ 及 CuO 粉末固态反应烧结制成。溅射制备的具体参数为，溅射气氛是 26 Pa 氧和 52 Pa的混合气体，溅射时电压 120 V，电流 0.3 A。（100）LAO 基片距离靶 20 ~ 30 mm，采用白金丝加热至 1 000℃。基片和靶面夹角约为 60° ~ 80° 以减少反溅射。试验中溅射率 4 ~ 10 nm/min，溅射完成后，腔内充入纯氧，并降温至 430℃，保持 10 ~ 20 min，最后冷却至室温。

人们也采用很多其他手段制备了 GBCO 薄膜并进行了深入研究。如采用 PLD 沉积 GdBaCuO 薄膜。薄膜临界参数 T_{c0} 达到 93 K 以上，临界电流密度由表面颗粒形貌所决定。

（5）SmBaCuO（SBCO）薄膜

SBCO 薄膜也非常重要，文献中，SBCO 薄膜 T_c = 91 K，转变宽度为 5 和 7 K（分别对应 MgO、STO 基片），从磁化率曲线估算的 J_c（60 K）$H = 2T$ 为 3×10^4 A/cm^2。

制备 SBCO 薄膜有多种方法，Ditrolio 等采用 PLD 方法，用 Nd - YAG 激光器，λ = 532 nm，脉冲宽度10 ns，单个脉冲能量是 120 mJ，焦斑面积为 8 ~ 10 mm^2。基片为 STO 和 MgO，（同时溅射）。靶材为 SBCO 高密度靶材，在沉积氧分压 3.5 Pa，基片温度 T_s = 735℃条件下，获得外延生长的单相薄膜，在 STO 基片上生长的 SBCO 薄膜比在 MgO 基片上生长的取向性要好。

生长机制的研究表明，SBCO 薄膜随着厚度增加呈现三种生长模式：二维层状生长，随着厚度增加，呈现出柱状生长模式，厚度进一步增加，螺旋生长模式起主导作用。Brunen 等人采用 PLD 方法在 STO（110）基片上生长了（110）及（103）/（013）取向的 SBCO 薄膜，并对其进行了 Raman 谱研究。

（6）$LuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（LBCO）薄膜

与以上材料相比，LBCO 有一些不同之处，通常条件下，LBCO 为亚稳相，在块材（名义比为 Lu - 1:2:3）中，并不存在纯的 LBCO，而是由 LBCO、BCO 及未反应的 CuO 组成，不显示超导电性。但在薄膜制备的极端条件下，LBCO 单相可以以薄膜的形式存在，具有超导性。图 13.5-25 显示了在基片温度 800℃。450℃氧气流后退火情况下，LBCO 薄膜的 c 轴晶格常数与溅射氧分压之间的关系。

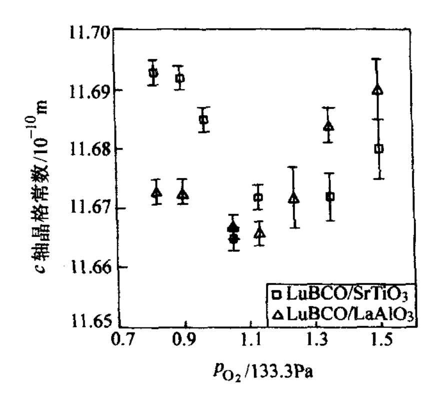


图 13.5-25 $LuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜的晶格常数和沉积氧压 p（O_2）的关系。薄膜的沉积温度 T = 800℃，随后 450℃在流动氧气中退火处理
摘自 J. Alloys. Compounds. 251，342（1997）

对块材而言，Ca 掺杂是有效获得 Lu - 123 相的方法，并可以获得体超导电性。少量的 Ca 惨杂有助于稳定超导的 LCBCO 相，尽管仍存在少量的杂质相。Pinto 等人系统研究了 Ar 气中退火的 LCBCO 四角相样品（$\delta \leq 0.2$）的超导电性。T_c 随着 Ca 掺杂增加而提高表明 Ca 离子掺入提高了空穴浓度，粉末中子衍射对 Ar 退火的 LCBCO 的研究表明，Ca 的掺入导致 Cu（0）—O（3）键长减少。因此 Cu（2）键价总和增加，这与 Cu - O 层的氧化一致，同时与电荷从 Cu—O 键转移的价键长度和欠掺的 YBCO 四角相非常接近。

在 LBCO 薄膜制备中，MOVCD 方法最为重要。1997 年，Samoylenkov 等采用闪蒸发 MOCVD 在 LAO，STO 及 YSZ 基片上外延生长出了超导的 LBCO 薄膜。最高 T_c 和 J_c（77 K，100 Oe）分别达到 89 K，2.7×10^6 A/cm^2，88 K，2.5×10^6 A/cm^2，87 K，1×10^6 A/cm^2，在沉积温度 T = 800℃情况下，沉积氧分压对薄膜结构以及超导电性的影响与 YBCO 非常相似。而对表面形貌及 J_c 的影响两者存在较大的差异。采用 X 射线衍射（XRD）以及透射电镜（TEM）对 LBCO 薄膜中二次相内含物进行了分析，完全氧化的 LBCO 处于"过掺杂"区，采用降低氧压退火的方式可以将薄膜 T_c 提高 3 K。

采用 PLD 技术原位制备 LBCO 和 LPBCO 薄膜，并研究了其微波表面电阻 Rs 特性，还着重研究了 Pr 的替换在体系中的作用。这里不作详细介绍。

2.2 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+6}$（BSCCO）体系薄膜

BSCCO 体系具有一系列引人注目的特性，$n \geq 2$ 的 Bi 系列是超导转变温度高于液氮沸点（77 K）的几种铜氧化物超导体之一。而且该体系非常适合作人工超晶格的材料，因为它们都有一致的 ab 面晶格参数，相似的电子结构，电荷载流子的密度也非常匹配。Bi 系家族中 Bi-2201（n = 1），Bi-2212（n = 2），Bi-2223（n = 3）都是人们熟知的高温超导体，其零电阻温度 T_{c0} 分别为 10 ~ 20 K，80 K 及 110 K，均可采用传统固相反应法制备。Bi-2201 为正交结构。晶格参数分别为 a = 0.536 2 nm，b = 0.538 2 mm，c = 2.438 4 nm，Bi-2212 也为正交结构，相应的 a = 0.54 nm，b = 0.54 nm，c = 30.8 nm。但是 Bi-2223 为四角结构，a = 0.382 nm，c = 0.371 nm。对于更高的 n = 4 - 12，不能通过固态反应制备，但可以制备出相应的薄膜。对于 n = 4，5 的相。相应的 T_{c0} 为 84 K、30 K。

在 T_c > 77 K 的高温超导体中，如 Hg、Tl 等的超导体，



Bi 系材料是安全的，不含毒性元素，它们也是沿 Bi_2O_3 分层而具有完好取向结构的超导弱连体系。该体系在电力输运的线材、带材方面的运用日益受到重视。

另一方面，由于晶体结构中超导的铜氧面为非超导的 Bi－O 层及 Sr－O 层绝缘势垒隔开，c 取向的电导行为呈现出了 Josephson 效应。即 BSCCO 体系存在本征的 Josephson 耦合，Josephson 磁通线的集体运动模式在超快毫米波器件应用方面具有非常好的前景，所以，BSCCO 薄膜制备及研究无论对基础研究还是实际运用都是非常重要的。

2.2.1　BSCCO 薄膜的制备及表征

（1）采用 MBE 法制备 BSCCO 薄膜

对于生长高温超导薄膜。MBE 方法具有几项独特优点。①由于腔内背景气压仅 1.333×10^{-8} Pa 量级，被蒸发的物料元素原子动能相对的低，MBE 有可能生长出非常纯的单相，表面和界面可以达到原子尺度的平整度，结构缺陷及杂质污染也可降到极低的程度。②MBE 可以控制单原子层的逐层外延生长，这对于具有层状结构的高温超导材料是非常适宜的。而且 MBE 可以选择不同层的生长顺序，实现周期或者非周期人工超晶格结构的制备，这对于器件运用，研究相邻原胞层的相互作用都是非常有价值的。③通过异质外延生长，MBE 甚至可以合成某些热力学不稳定的相结构，因此，近年来，MBE 已经成为制备 BSCCO 薄膜广泛采用的手段。

MBE 法制备 BSCCO 薄膜有几个用户定义的生长参数。“源（或阳离子流）温度及快门定时”。为获得 BSCCO 的 2D 生长，所有阳离子的人射流通量都处在 $10^{14}\sim10^{15}/(cm^2\cdot s)$ 范围。三种主要的生长模式：VolmerWeber（三维生长），Stransky－Krastanov（三维－二维生长）和 Frank－vanderMerue（二维生长），对于每种阳离子试料都不相同，不仅强烈地依赖于阳离子通量，而且和其他参数，如基片温度，采用的氧化源种类，基片处气压压强都有紧密的关系。RHEED 是广泛应用的原位测量手段，可以用来精细调整各种源的通量以及快门时间。

氧化剂。MBE 法制备 HTSC 薄膜要求引入氧化源，有效的氧化源，如 O_3、NO_2 以及原子氧都具有足够的活性，以使薄膜在原位充分氧化。典型地，氧化剂的压强维持在 $(2\sim4)\times10^{-3}$ Pa。

真空泵浦能力对于维持适度的气体压强是非常重要的。以保障提高基片附近阳离子束流的稳定性和基片表面的附着原子的表面活性，改善生长特征，归根结底，这直接关系于薄膜质量的提高。

在沉积完成后的退火过程中，氧化剂的控制对于决定薄膜中最终氧含量（进而决定薄膜载流子浓度），避免亚稳的超导相分解都至关重要。例如对于 2223 相，与 2212 相比，需要活性更大的氧化气氛环境。值得注意的是：如果退火过程中一直保持生长时的 O_3 压强直至降至 250℃以下，所得的 Bi-2212 薄膜就是过掺杂的情况，T_c 降低，正常态电阻也有所增加。因此在 Bi-2212 薄膜退火过程中，必须降低氧的压强，而 Bi－2223 薄膜，生长时气氛为在 O_2 中混入 30% O_3 的混合气体，总气压为 $(2\sim3)\times10^{-3}$ Pa，退火时，必须将氧化气氛压强提高 20 倍，才能得到最高的 T_c。Tsukada 等采用了另一种不同的途径，退火过程中保持生长状态时的气氛，以避免影响原位生长的薄膜相结构，退火过程中采取关闭加热电源以降温来改变薄膜中的氧含量。对于 2201、2212、2223 三种超导相，最佳的关闭电源的温度分别为 300℃、235℃和 170℃。

基片：STO（100）及 MgO（100）都是生长 BSCCO 薄膜经常采用的基片，斜切的（001）Nd：$YAlO_3$ 和（001）Si 也被报道作为生长基片。但不像 Nd：$YAlO_3$，Si 作为基片仍然是个问题，因为 Si 与薄膜间存在严重的界面反应，导致两种材料产生界面扩散。

一般来说，在沉积之前，基片在高温下（>750℃）暴露在氧化气氛中至少半小时，以清理表面。沉积温度 T_s 从 670℃升高到 780℃有，有报道认为这有助于提高薄膜结晶性，降低正常态电阻，提高 T_c。可是，T_s 过高，如 T_s = 820℃时，有些比较稳定的超导相如 2212 出现结构不稳定性，所以为了获得 BSCCO 体系薄膜的高 T_c，T_s 应当控制在 650～800℃。

（2）PLD 法制备 BSCCO 薄膜

相比 Y 系超导薄膜，在制备 BSCCO 薄膜中，PLD 方法使用较少，部分原因是 BSCCO 生长过程中存在几种竞争相，为了提高 PLD 方法生长 BSCCO 薄膜的单相性，一般采用两步法：沉积好的薄膜，再原位或者非原位地在不同的温度及氧压下退火以达到 c－轴方向生长的目的。

以 PLD 法制备 BSCCO 薄膜，生长条件包括激光脉冲频率及能量密度、基片温度、氧化源的种类及气压、靶材成分。靶材由高纯 Bi_2O_3、$SrCO_3$、$CaCO_3$ 及 CuO 粉末固态烧结而成。采用 KrF 准分子激光器（λ = 248 nm），其脉冲频率为 0.5～4 Hz，激光能量密度为 1～2 J/cm²。通常采用 MgO（100）单晶基片，基片温度保持在 640～750℃之间，主要由薄膜成分决定。薄膜沉积时氧气氛的压强根据沉积时其他条件而有所不同。Zhu 等人在原位制备 Bi-2201、Bi-2212 薄膜过程中，氧压为 20 Pa，实验中发现薄膜的层间堆垛顺序，微结构和超导性能对于生长温度及沉积率都十分敏感。在给定的沉积温度，较低的沉积率能提高 Bi-2212 薄膜的 T_c 和改善微结构。

（3）溅射法制备 BSCCO 薄膜

自 1989 年以来，有几种溅射的方法被广泛应用于制备 BSCCO 薄膜。射频磁控溅射，作为一种逐层生长技术，能够有效地在单个 BSCCO 原胞内控制 CuO_2 层数目。

除了单靶溅射，改进的溅射设备包括采用双靶和多靶，加上偏轴的构型，都被应用以期优化薄膜成分及物理特性。图 13.5-26 为改进的射频溅射装置示意图。由于两靶的成分不同，位于两靶间的基片可以通过改变相对位置连续变化薄膜组分。其中一个靶（A）成分为 BiSrCaCuOx，而另一靶（B）可以有三种组分：$Bi_3Sr_5CaCu_6O_x$、$BiSr_2Ca_3Cu_4O_x$、$BiSrCaCu_4O$。图 13.5-27 为另一种改进的射频磁控装置示意图，它具有 3 个磁控阴极，基片处于偏轴位置，三个靶分别为 Bi、$Sr_5Cu_2O_7$ 及 $CaCuO_2$。沉积一个原胞的顺序为 Bi-$Sr_5Cu_2O_7$-$CaCuO_2$-$Sr_5Cu_2O_7$-Bi，通过改变在 $CaCuO_2$ 靶停留的时间，同时保持在 Bi 及 $Sr_5Cu_2O_7$ 靶位停留时间一定，就可以控制薄膜单胞中 c 方向的维度。

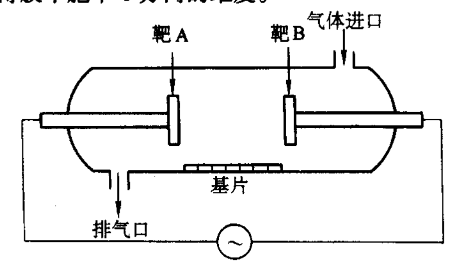


图 13.5-26　改进的射频溅射装置的示意图

可以用来沉积 BSCCO 薄膜的衬底有 MgO、STO、Al_2O_3 及 YSZ。根据溅射条件不同，一般安放在距离靶位几厘米处，如图 13.5-26 和图 13.5-27 所示，沉积时基片加热温度 700～710℃，在冷却至室温之前，为了获得超导电性，必须进行 800～890℃后退火处理。



溅射时，采用 Ar 或 Ar 和 O_2 的混合气体作为溅射气氛，气氛压强随其他条件和装置的不同而改变，在图 13.5-27 所示的装置中，BSCCO 沉积时采用 13.3 Pa 混合气体比例为 1:1，Marino 等采用 13 Pa O_2 和 Ar 混合气体溅射制备出单相的 $(Bi_{0.8}Pb_{0.2})_2Sr_2Ca_2Cu_3O_6$ 薄膜。而采用图 13.5-30 所示三个偏轴靶磁控溅射系统时，可以制备出 $n=1-7$ 的 Bi 系薄膜，所用的溅射气氛为 1:1 的 O_2 和 Ar 混合气，总溅射压强为 2 Pa。

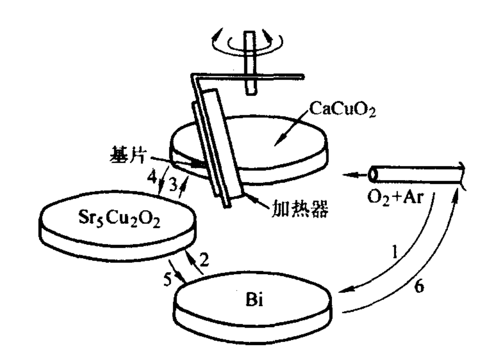


图 13.5-27 三靶偏轴溅射装置中靶和基片的几何构型示意图，图中的数字标明了溅射工艺流程

(4) 化学方法制备 BSCCO 薄膜

化学方法制备 BSCCO 薄膜具有工艺简单，低成本，可大面积成膜和在各种形状基片上成膜的优点。其中 CVD、MOCVD、LPE 方法已被广泛运用，这里将介绍几类特殊的方法。

“有机金属盐热解法”，在 BSCCO 超导体发现不久，这种技术就被用来制备 BSCCO 薄膜。

Nasu 等在 Si (100) 衬底上外延生长四角相 ZrO_2 作为过渡层，采用了 2-乙基己酸盐热解方法制备出了 $BiSrCaCu_2O_x$ 薄膜。

这种 ZrO_2 过渡层是在 6.6×10^{-3} Pa 的氧气氛中采用电子束蒸发单斜的 ZrO_2 粉末而得到的，其厚度为 200～300 nm，使用的 Si 衬底为 (100) 取向的 p 型单晶硅片。

铋 2-乙基己酸铋液体及 Sr、Ca、Cu 2-乙基己酸铋盐固体粉末被用作起始原料，每种原料都溶解在稳定的溶剂如甲苯中，然后再按比例 (Bi:Sr:Ca:Cu = 1:1: 1:2) 混合搅拌均匀。滴在 ZrO_2/Si (100) 基片上，大气中室温干燥后，再在大气中 500℃加热，30 min，重复上述过程 3～4 次，样品最后再在 950～980℃高温退火 3～10 min。薄膜表面平整呈灰色。厚度 10 μm，T_c (起始) = 97 K，T_{c0} = 50 K。

“表面扩散过程制备 Bi-2212 薄膜”。采用此方法在以 $CuAl_2O_4$ 为过渡层的 Al_2O_3 基片上成功制备出 $Bi_2Sr_2CaCu_3O_y$ 薄膜。

采用热沉积在 Al_2O_3 基片上制备一层金属铜，以生成 $CaAl_2O_4$ 过渡层，并将与后沉积的含 Bi:Sr:Ca = 2:2:2 (原子比) 涂层反应。高纯的 Bi_2O_3、$SrCO_3$、$CaCO_3$ 粉末作为起始原料，混合球磨后在 820℃烧结 48 h，随后在 850℃退火48 h。烧结后粉末用小于 500 目的筛子筛分出来后加入有机黏结剂 (二亚乙基，乙二醇，单-*N*-丁基醚，醋酸酯纤维素乙基酯，萜品混合油和油酸) 刷涂在已沉积铜膜的基片上。样品随后在 860℃，大气中退火 30 min，以获得超导电性。(T_c (起始) = 80 K，T_{c0} = 72 K)，延长退火时间将导致超导转变展宽，并逐步变化为典型的半导体行为。如果将退火温度升高至 890℃，超导转变会逐渐退化，另一方面，在退火温度低于 860℃，则样品呈半导体行为，即使增加烧结时间，低温下电阻也不能降至零。同时 XRD 分析表明，对镀铜并在 400℃退火的氧化铝基片，存在 CuO、Cu_2O、Al_2O_3 及 $CuAl_2O_4$ 多种相。将处理温度提高到 800℃以后，Cu_2O 及 Al_2O_3 峰值变弱。CuO 及 $CuAl_2O_4$ 相占主导地位，再对样品在 600～800℃间加热，CuO 及 $CuAl_2O_4$ 相未发生变化，因为在基片与 CuO 的界面处 $CuAl_2O_4$ 已经形成。

$CuAl_2O_4$ 层是由 Cu 原子扩散到 Al_2O_3 基片反应形成的，作为过渡层，其微观结构在 Bi-2212 生长过程中充当了种子层的作用，有助于生长 *c* 轴取向微晶，最佳的 Bi-2212 薄膜都是高度 *c* 轴取向的，厚度为 20 μm，生长在厚度为 1.5 μm 的 $CuAl_2O_4$ 过渡层上。

从薄膜生长来说，用这种表面扩散法生长的过渡层和膜层都太厚，不利于扩散、结构缺陷在所难免，影响薄膜的质量。综合比较而言，MBE 或激光 MBE 是生长 BSCCO 薄膜的最佳方法。

但要强调的是，化学过程浸蘸涂层法是生长 Bi-2223 的有效方法。以此法沉积的 Bi-2223 薄膜的 T_{c0} 达 110 K，临界电流密度可达 4×10^3 A/cm² 量级。

(5) BSCCO 薄膜的表征

对于 MBE、PLD 以及化学方法制备的 BSCCO 薄膜的组分及结构，常见的分析方法有 SEM、EDX、RBS 和 XRD。SEM 用来分析薄膜的微结构，EDX 及 RBS 都可用来测量薄膜的化学组分，XRD 适用于确认薄膜结晶性，取向以及可能存在的杂质相。

表 13.5-7 列出了不同生长方法 (MBE、溅射、PLD 以及化学过程) 制备的 Bi 系各种相薄膜所获得的最高 T_c 值以及相应的生长参数。

2.2.2 BSCCO 薄膜的主要性能

(1) 微波表面电阻

研究穿透深度 λ (T) 的温度依赖关系可以提供有关高温超导体电子配对对称性的信息。而微波表面电阻测量是获得穿透深度的有力工具。

Andreone 等人精细地测量了 Bi-2212 薄膜的表面阻抗对温度和射频磁场的依赖关系。发现磁场总是完全穿透晶界。从最准确的测量中得到穿透深度 λ ($T=0$) ～1 μm，λ (T) 显示 T^2 关系的行为，这被认为可能是由于薄膜晶粒结构引起的非本征行为。所以，这方面研究有待深入进行。

(2) 输运特性

表 13.5-7 不同的 BSCCO 体系薄膜 ($n=1-11$) 的品质和生长工艺参数

相数	T_c ($R=0$) /K	T_c (发动) /K	J_c (4.2 K) /A·cm⁻²	厚度 /nm	基片 (001)	T_s /℃	缓冲层	制备方法	保护气氛
1	20	NG	NG	NG	STO	650，750	—	MBE	O_3
2	>85	90	>10^7	50	STO	650，750	—	MBE	O_3
3	86	>110	NG	30～100	STO	650，750	—	MBE	O_3
4	75	约 85	NG	130	STO	780，800	—	MBE	O_3



续表 13.5-7

相数	T_c（$R=0$）/K	T_c（发动）/K	J_c（4.2 K）/$A \cdot cm^{-2}$	厚度 /nm	基片（001）	T_s /℃	缓冲层	制备方法	保护气氛
5	30	~80	NG	150	MgO	780，800	—	MBE	O_3
6	NA	NA	NA	30~80	STO+MgO	550，650	NG	MBE	NO_2
7	NA	NA	NA	30~80	STO+MgO	550，650	NG	MBE	NO_2
8	60	NA	NG	NA	NA	650，750	2212	MBE	O_3
9	NA	NA	NA	30~80	STO+MgO	550，650	NG	MBE	NO_2
10	NA	NA	NA	30~80	STO+MgO	550，650	NG	MBE	NO_2
11	NA	NA	NA	30~80	STO+MgO	550，650	NG	MBE	NO_2
2	71	93	5×10^6	400~600	MgO	740	—	PLA	O_2
1	NA	NA	NG	NG	MgO	710	—	阴极溅镀	Ar/O_2（1/1）
2	60	NG	NG	NG	MgO	710	—	阴极溅镀	Ar/O_2（1/1）
3	67.8	NG	NG	NG	MgO	710	2201	阴极溅镀	Ar/O_2（1/1）
4	43.0	NG	NG	NG	MgO	710	—	阴极溅镀	Ar/O_2（1/1）
5	26.1	NG	NG	NG	MgO	710	—	阴极溅镀	Ar/O_2（1/1）
6	10.4	NG	NG	NG	MgO	710	—	阴极溅镀	Ar/O_2（1/1）
7	~4	NG	NG	NG	MgO	710	—	阴极溅镀	Ar/O_2（1/1）
3	102	105	NG	约 1×10^3	MgO	600	—	阴极溅镀	Ar
5/1①	41	NG	NG	78/39	MgO	700~710	—	阴极溅镀	Ar/O_2（1/1）
1112②	80	110	NG	（1~2）$\times10^3$	MgO	RT	—	阴极溅镀	Ar
1112②	50	97	NG	约 1×10^4	Si（100）	500	ZrO_2	热解	空气
2	72	80	NG	约 2×10^4	矾土	860	$CuAl_2O_4$	SDP	空气
3	110	约 112	NG	约 4×10^4	$Ba_2LaZrO_{5.5}$	880~850	—	浸涂	空气
2	83	NG	$>10^6$	250	$NdGaO_3$	800	—	LPE	空气

注：NG－未给出；NA－不适用；RT－室温；LPE－液相外适：上面列出的大多数薄膜都已被后退火以获得最佳性能。
① Bi2245/2201 超晶格。
② $Bi_1Sr_1Ca_1Cu_2O_x$ 膜。

研究铜氧面内及垂直方向的电输运受到人们重视，因为它对高温超导的机理研究具有重要意义。BSCCO 体系具有强的各向异性。铜氧面内电输运和 YBCO 类似，呈金属性行为；c 方向电阻总是出现尖峰，其峰值随氧含量减少以及沿 c 方向外磁场增加而增加，因此，BSCCO 总是被当作理想的二维超导体系而加以研究。

Livanov 等研究了 Bi2212 薄膜面内及 c 方向电输运性质，发现在磁场增加直到 1T 的情况下，无论在高于还是低于零场（$H=0$）的临界温度 T_{c0}，两个方向的电阻行为可以很好地用 Hartree 近似的涨落理论描述。在远低于 T_{c0} 的情况下，测量值与理论值的偏差可以用从强涨落正常区向钉扎涡旋相的钉扎诱导相变来解释。

（3）约瑟夫森（Josephson）效应

Krasnov 等报道在 Bi-2212 中以 Fiske 台阶为证据的交流 Josephson 效应是高温超导体中一种本征的 Josephson 效应。其实验依据有：（a）观察到 c 方向电流-电压关系曲线中的台阶结构，每个台阶电压为常数，台阶之间的间隔相应于最低阶谐振腔模分支的锁相几何共振；（b）台阶电压与堆垛结构的长度成反比；（c）台阶的电流大小是 ab 面外磁场的周期函数，其周期由晶格结构及台区（mesa）长度所决定。以上证实了由 Bi-2212 的层状结构导致的原子级尺度的本征 Josephson 结的出现。

采用 MBE 技术，可制备出三层三明治结构的包含 BSCCO 不同相的 Josephson 结，其 Josephson 效应包含有回滞的（<15 K）和无回滞（<65 K）的 $I\sim V$ 特性，在微波辐射下，出现 Shapino 台阶。

在生长 Bi-2212 超导薄膜的过程中插入一层原胞厚度的势垒层 BSCCO（如 B2201 或者 Bi_2Sr_2（Ca，Sr，Bi，Dy$)_{n-1}$$Cu_nO_y$（$n=4\sim8$），就形成 SNS 结。BSCCO 势垒层的中心 Ca 层用 Bi、Sr 及 Dy 掺杂后，可以改变势垒的电阻，在保持 IcRn 乘积为 0.5 mV 近似不变的情况下，结的 I_c 变化可以超过四个数量级，SNS 隧道结的 $I\sim V$ 特性表明势垒层（厚度 2.5~4.4 nm 之间）在近 30×30 μm^2 区域构成了连续的邻近效应结，采用掺 Dy 的 1278 势垒的 SNS 结，IcRn 乘积在 5 mV ±5%范围内均匀一致。对于采用钛酸盐绝缘体如 $SrTiO_3$、

$CaTiO_3$、$BaTiO_3$、$Bi_4Ti_3O_7$ 及 $DyTiO_3$ 作为势垒层构造的 SIS Josephson 结的类似研究，表明其输运性质中隧道效应一直保持到 50 K。

2.3 La_2CuO_4（LCO）体系薄膜

由于晶体结构简单，掺杂位置和掺杂量可明确控制，La_2CuO_4 体系成为高温超导体研究的典范，它可以进行很宽范围的 Sr 掺杂，从反铁磁绝缘体过渡到 $T_c\approx 40$ K 的超导区。可是，由于 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$（LSCO）单晶不易生长，所以单晶薄膜的制备及研究就显得相当重要。

2.3.1 薄膜的制备

在 530 K 以下，未掺杂的 La_2CuO_4 具有正交结构，室温晶格常数为 $a=0.5354$ nm，$b=0.5401$ nm，$c=1.3153$ nm，在 530 K 附近，发生四角－正交转变（T－O 转变），随着 Sr 的掺杂增加，T－O 转变温度迅速降低至室温以下。溅射、MBE、PLD、以及共蒸发等方法被应用于生长 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 薄膜。

溅射包括直流和射频两种，射频溅射一般用来制备导电性不好的 La_2CuO_4。对于导电的 LSCO 薄膜的生长，采用直流溅射，而为了提高溅射率，一般采用磁控溅射制备 LSCO 薄膜，沉积温度约为 800℃左右，溅射气氛采用纯 Ar 或者氧氩混合气氛（氧气比例为 10%～80%），或者纯氧。某些情况下，原位制备的薄膜在空气或者氧气中退火，退火温度在 500～800℃间。在 780℃沉积不同 Sr 含量的 LSCO 薄膜，基片采用 STO，溅射气氛为 Ar，O_2 混合体（Ar∶O_2＝3∶1），结果表明 T_{c0} 随溅射气氛中氧偏压增加而升高（在 $p_{O_2}=15\sim40$ Pa 范围内），同时 T_c 随薄膜厚度减少而降低。一般薄膜的成分都与相应靶材成分有所偏离。偏轴溅射在某种程度上可以避免这种问题。Kwo 等采用 90°偏轴溅射法在斜切（110）STO 基片上制备出单畴的（103）取向的 LSCO 薄膜（$0.04\leqslant x\leqslant0.34$）

MBE 也是制备 LSCO 薄膜的有效方法，采用这种方法，Locquet 等在 STO 及 $LaSrAlO_3$（LSAO）基片上制备出高质量的 LSCO 薄膜，在 LSAO 上沉积的 15 nm 厚的 $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ 薄膜 T_{c0} 达到了 49.1 K，几乎是相应块材 T_c 值的两倍。在 LSAO 基片上以 MBE 法制备的 c 取向 $La_2CuO_{4+\delta}$ 薄膜，T_{c0} 也达到了 42 K。

PLD 也可以制备 LSCO 薄膜，最优沉积基片温度约 780℃，氧气压强可在 10～30 Pa 范围调节，改变氧压可调节沉积速率。采用溅射法可在 STO 基片上外延生长出优质 LSCO 薄膜。到目前为止，$LaAlO_3$ 和 LSAO 由于晶格常数匹配，而成为制备 LSCO 薄膜的适宜基片。

2.3.2 输运性质

从高温超导体发现以来，国际上一直进行着对 LSCO 薄膜的物理性质的研究，包括电阻率、Hall 效应、磁电阻和各向异性等。样品多采用射频磁控溅射制备，在 STO（100）基片上 800℃外延生长，为了获得正确的薄膜成分，靶材中添加了比化学组分多 20% 的 CuO，生长的 LSCO 单相薄膜都是 c 取向的。

（1）电阻率

图 13.5-27 是各种不同的 Sr 掺杂浓度的 LSCO 的电阻率-温度关系，掺杂范围为 $0.04\leqslant x\leqslant0.36$。除了 $x=0.04$ 样品，电阻率温度关系在低于 150 K 都表现为金属行为。对 $x\geqslant0.1$ 的样品，在 T_c 附近没有出现相应多晶块材中出现的电阻上升的局域化转变。随着 x 增加，薄膜电阻率（300 K）从 3.14×10^{-3} Ω·cm（$x=0$）减少到 7.5×10^{-4} Ω·cm（$x=0.15$），这和多晶块材的变化行为一致。$X=0.04$ 的样品在 150 K 以下出现局域化行为趋势，可以很好地用二维体系中的变程跃迁模型来标度，这反映了 LSCO 体系中电导的二维本质。所有这些样品中，$x=0.15$ 样品的 T_{c0} 值最高，约为 28.6 K，转变宽度 2.7 K。

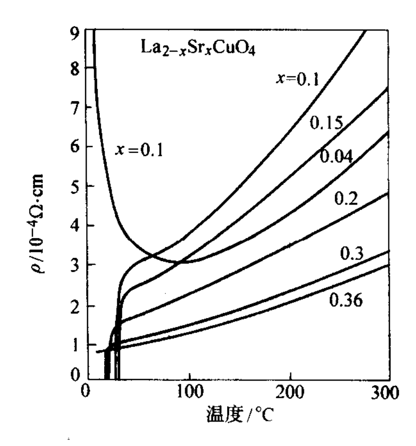


图 13.5-27 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$（001）外延薄膜（$0.04<x<0.36$）的铜氧面内的电阻率 ρ 的温度依赖关系

（2）磁电阻

与通常高温超导体一样。在 LSCO 体系中施加磁场会导致超导转变显著展宽。Suzuki 等测量了磁场中系列 LSCO 外延膜（$0.08<x<0.3$）的电阻转变。电阻转变随磁场及掺杂 x 的系列变化可见图 13.5-28。在轻度掺杂区，如 $x=0.08$，磁场导致超导电阻转变显著变宽，尤其是 H//C 时。当 Sr 含量 x 从 0.10 增加到 0.15 时，磁场导致的展宽随 x 增加而变得有节制。而对于 $x=0.2$，0.24 及 0.3 的过掺杂样品，磁场并不导致转变展宽，而是将转变平移到较低的温度，这种行为非常类似于传统的Ⅱ类超导体。

（3）Hall 效应

低场下 Hall 效应的研究见图 13.5-29，是不同 Sr 掺杂的 LSCO 外延薄膜的 R_H 及 n_H 随温度变化的关系。对 $x=0.04$ 的样品，R_H 在测量温度范围内近似常数，计算出相应的载流子浓度 n_H 为 $4.8\times10^{20}/cm^3$，这和由相应 Sr 含量计算的结果一致。对于 $x=0.36$ 的样品，直到 4.2 K 尚未观测到其具有超导电性，其 R_H 随温度降低而减少，150 K 时为 2.5×10^{-5} cm^3/C，随温度继续降低而迅速增加，当达到 20 K 时 R_H 为 7.3×10^{-5} cm^3/C，对于超导样品（$0.1\leqslant x\leqslant0.3$），$R_H$ 一般随温度降低而增加，在 $T\approx10\sim80$ K 时达到最大值，这同其他铜氧化物超导体类似。

除了 $x=0.04$ 样品以外，迁移率 μ_H 随温度降低而增加，这表明在输运性质中，声子散射起着十分重要的作用，对于 $x=0.04$ 的样品，是由于局域化效应导致了 μ_H 的减少。

2.3.3 光学性质

LSCO 外延膜的反射率（R）及透射率（T）谱，见图 13.5-30。测量的波长范围为 0.4～4.5 μm。除 $x=0$ 外，都观察到了等离子体反射，并随 x 从 0.04 增加，这种反射逐渐明显。当 x 增加到 0.36 时，R 增加到 75%（4.5 μm 处）。而波长 λ 为 1.5 μm 的等离子体边随着 x 稍有变动，除了等离子体边，在小于 1.5 μm 的波段，有很多小的谱结构，反映了电子带结构。随着 x 增加，中心位于 $\lambda=0.8$ μm 的谱峰移动到更短的波长，当 $x=0.1$ 时消失。而中心位于 1.4 μm 的谱峰也移向短波方向，直到 $x=0.36$。对于波长大于 1.5 μm 的反射谱，可以非常好地用 Drude 模型拟合，公式如下

$$\varepsilon(\omega)=\varepsilon_\infty\left[1-\frac{\omega_p^2}{\omega_p^2+i\omega\gamma}\right]$$



式中，ε_∞ 为光频介电常数；ω_p 为等离子体频率；$\gamma = 1/\tau$ 为阻尼因子或电子散射率。

光学吸收主要由联合态密度（DOS）决定，它反映了费米能 E_F 以上的态密度以及价带结构。在 LSCO 单晶薄膜中，红外透射率（T）随着 x 增加而迅速减少，这是由于自由载流子吸收造成的。在未掺杂的 La_2CuO_4（$x=0$）中，在 $\lambda=0.5\ \mu m$处，透射率 $T(\lambda)$ 出现，$\lambda>0.6\ \mu m$ 出现大的透射率，表明存在约 2 eV 的带隙。这与 Ginder 等对 La_2CuO_4 光发射谱的测量结果一致。随 x 增加，在 $\lambda=0.85\ \mu m$ 处出现了附加的吸收，$T(\lambda)$的增加平移到较短的波段，同时透射率峰分裂为两部分，导致 $\lambda=0.85\ \mu m$ 处宽的吸收峰。随 x 增加，吸收向短波长方向发展，透射峰向短波移动，同时，传输峰劈裂成两个，在 0.85 μm 波长附近形成宽的吸收峰，其强度随 x 透射系统性地增加。

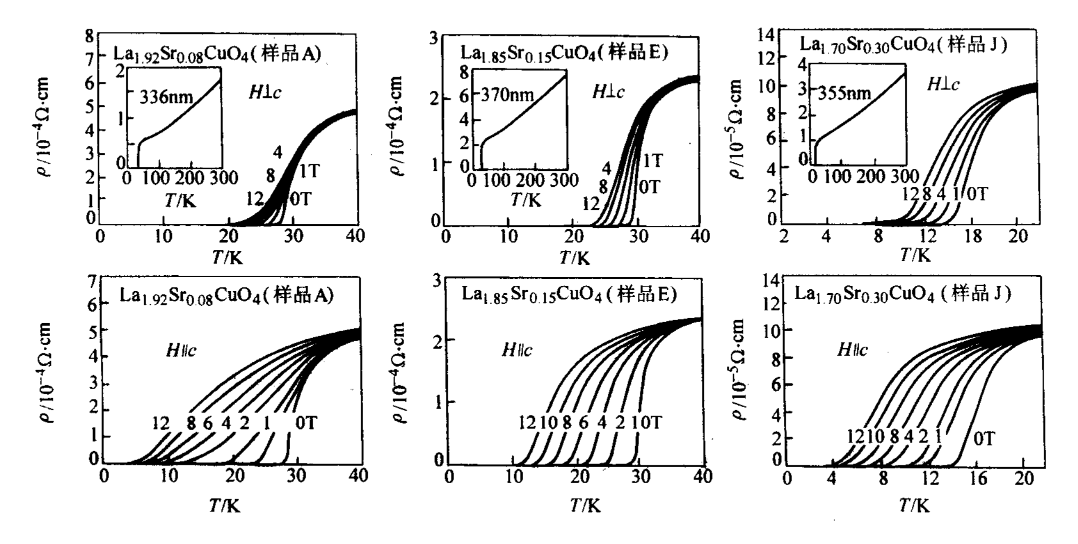


图 13.5-28　$La_{2-x}Sr_xCuO_4$（$x=0.08$，0.15，0.30）的单晶薄膜在不同外加磁场下（从 1 T 到 12 T,）的电阻率 ρ 的温度关系，磁场方向垂直于 c 轴（上图）或者平行于 c 轴（下图），上图中的内插小图为整个温区的 ρ（T）曲线

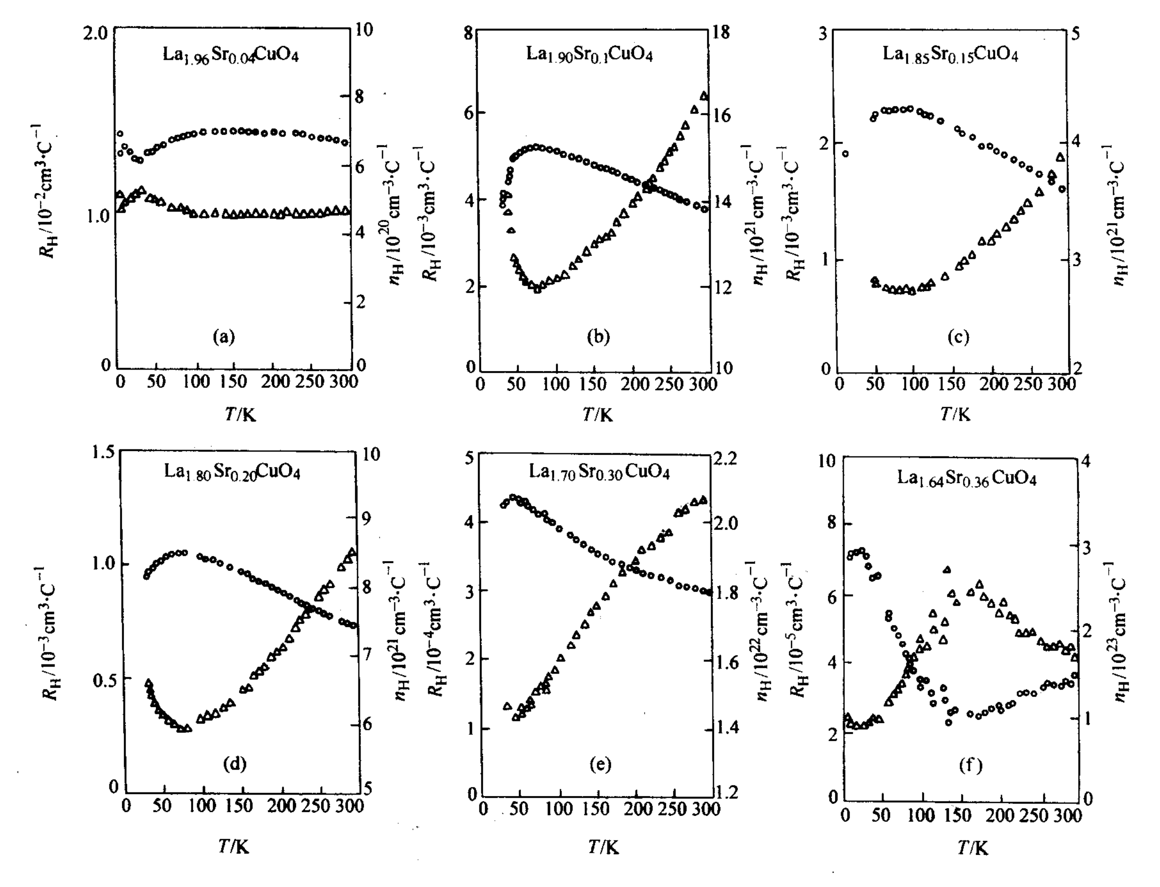


图 13.5-29　La-Sr-Cu-O（001）外延薄膜的 Hall 系数以及 Hall 载流子浓度 n_H 的温度依赖关系

（a）$x=0.04$；（b）$x=0.10$；（c）$x=0.15$；（d）$x=0.20$；（e）$x=0.30$；（f）$x=0.36$

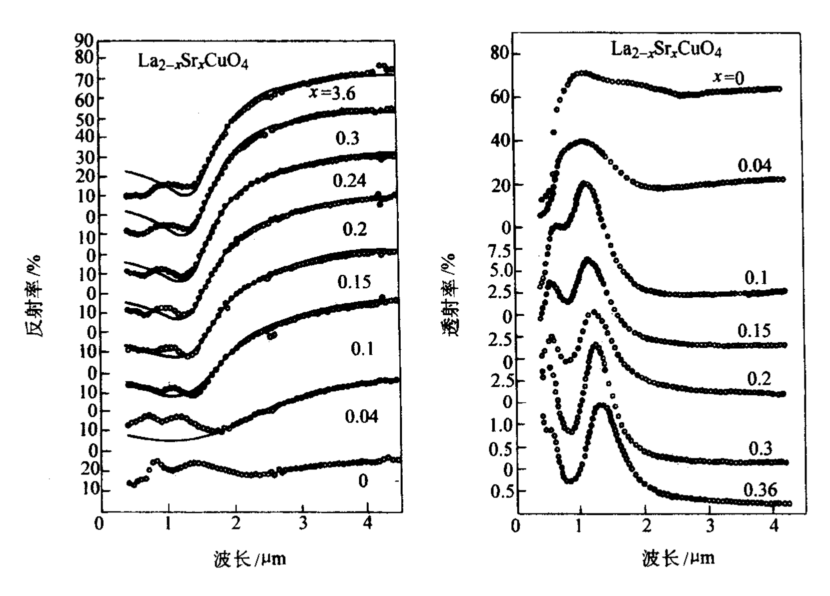


图 13.5-30 La-Sr-Cu-O (001) 外延薄膜 (x 从 0~0.36) 的反射率谱 (左图) 和透射率谱 (右图) 垂直方向标度适度平移以便区别。反射率谱图中的实线为 Drude 拟合曲线

2.3.4 应力及氧处理效应

尽管在生长外延 LSCO 薄膜方面作了很多尝试和努力，薄膜的 T_c 比相应的起始的多晶材料（靶材）低很多，而且与厚度关系密切。较低的 T_c 以及 T_c 强烈依赖膜厚（见图 13.5-31）都让人联系到薄膜与基片间的应力效应。

Sato 等在 LSAO 单晶基片上制备 c 轴取向 LSCO（$x=0.15$）薄膜，厚度从 1 个单胞层变化到 4 个单胞层，4 个单胞层厚度的 LSCO 与相应的块材性质几乎相同，$T_{c0}=38$ K。随着膜厚减少，T_{c0} 迅速降低，当小于 2 个原胞厚度时，超导电性消失。

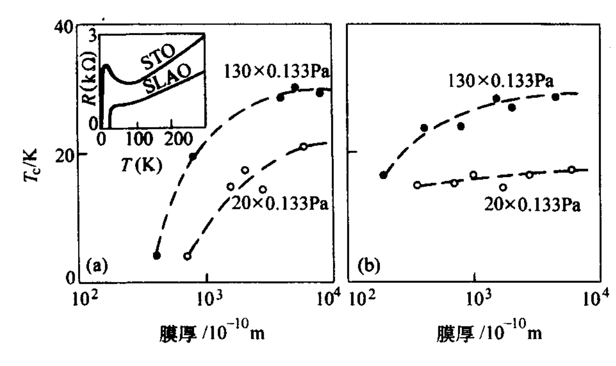


图 13.5-31 不同的氧压下沉积的 LSCO 薄膜的 T_c 与厚度依赖关系，基片分别为 STO (a) 和 SLAO (b)。内插图为采用相同工艺分别沉积在 STO 和 SLAO 基片上 40 nm 厚度薄膜的 R (T) 曲线

1997 年，Sato 和 Naito 在 LSAO 基片上制备的 LSCO 薄膜（$x=0.15$），T_{c0} 达到了 44 K，这是由于基片和薄膜间晶格失配产生的应力导致的，1998 年 Locquet 等利用外延应力获得了 T_{c0} 双倍于块材的 $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ 薄膜。沉积同时采用 STO（$a=0.390\,5$ nm）和 SLAO（$a=0.375\,4$ nm）基片，以 MBE 逐层生长，沉积温度为 750℃，获得两个（La，Sr）－O 单层和一个 Cu－O 单层的重复生长序列，SLAO 生长的 LSCO，T_{c0} 达到了 49 K（是相应块材的 2 倍）。如此高的 T_c 是由大的压应力造成的。应力对 T_c 的影响可以用下面的公式来表示：

$$T_c = T_c(0) + 2\frac{\Delta T_c}{\Delta \varepsilon_{ab}}\varepsilon_{ab} + \frac{\delta T_c}{\delta \varepsilon_c}\varepsilon_c \qquad (13.5\text{-}1)$$

这里 $\varepsilon=(d_{bulk}-d_{strained})/d_{bulk}$，$d$ 为晶格常数，ε_{ab} 为 ab 面内的应变，而 ε_c 为 c 方向应变，薄膜厚度是综合考虑避免失配位错造成形核以及减少超薄膜中 T_c 降低两方面决定的。

基于扩展的 d 波对称的 t-J 模型，Chen 等提出了应力效应影响 T_c 的唯象理论模型的哈密顿量为

$$H_h = \sum_k \varepsilon_k c_k^+ c_k - V\sum_{<ij>} n_i n_j \qquad (13.5\text{-}2)$$

式中，c_k^+ 为具有动量 k 的空穴准粒子的产生算府。$n_i=c_i^+c_i$ 为格点 i 处粒子场算符。V 为最邻近对间有效相互作用，被认为与应力效应有关。d 波序参量 $\Delta_k=\Delta_0 f_k=\Delta_0(\cos kx-\cos ky)/2$，超导转变温度 T_c 由下列式决定

$$1 = \frac{V}{N}\sum_k f_k^2 F_k \qquad (13.5\text{-}3)$$

这里

$$F_k = \tanh(E_k/2T)/2E_k \qquad (13.5\text{-}4)$$

$$E_k = \sqrt{(\varepsilon_k-\mu)^2+\Delta_k^2} \qquad (13.5\text{-}5)$$

还有相应空穴浓度的约束条件：

$$n_H = \frac{1}{2} - \frac{1}{N}\sum_k(\varepsilon_k-\mu)F_k \qquad (13.5\text{-}6)$$

假定应力 $\varepsilon=(d_{bulk}-d_{strained})/d_{bulk}$ 导致的配对相互作用 V 的改变量是 T_c 变化的直接原因。T_c 将遵从

$$\frac{dT_c}{d\varepsilon} = \frac{T_c^2}{W}\times\frac{d\ln V}{d\varepsilon}W = \frac{V}{2N}\sum_k f_k^2 \operatorname{sech}^2\left(\frac{\varepsilon_k-\mu}{2T_c}\right) \qquad (13.5\text{-}7)$$

由于应变是小量，V 可以展开成 $V(\varepsilon)=V(1+\frac{d\ln V}{d\varepsilon}\varepsilon)$，于是有

$$\frac{1}{V(\varepsilon)} = \frac{1}{2N}\sum_k \frac{f_k^2}{\varepsilon_k-\mu}\tanh\left(\frac{\varepsilon_k-\mu}{2T_c}\right) \qquad (13.5\text{-}8)$$

ε 遵从表达式：$\varepsilon = \frac{2\mu b}{4\pi(1-\nu)M}\times\frac{\ln(h/b)}{h}$

和其他高温超导体一样，氧含量是 LSCO 体系中的重要因素。人们研究了沉积过程中最优的氧偏压，以及避免 LSCO 中氧缺位的多种氧化方法，如高压氧化和臭氧氧化。已经清楚的是，有好的氧化条件但是处于张应力条件下的 LSCO 薄膜的超导电性及正常态特性同欠氧的处于压应力状态下的薄膜非常类似。这表明氧化和应力是紧密关联的。ab



面内的压缩应力会导致晶格沿 c 方向伸长，使氧原子的进入更加容易。

同 YBCO、BSCCO 及 TBCCO 薄膜相比，LSCO 薄膜的研究较少，因为其应用价值不高，可是 LSCO 的块材及薄膜研究对于高温超导机理研究十分重要。所有以上这些只是对该类材料制备，超导态及正常态特性的一个简略的叙述。

2.4 TlBaCaCuO（TBCCO）薄膜

对 Tl 基高温超导体，薄膜是其最重要的材料形式，不仅在无源微波器件和有源 Josephson 效应器件的应用方面，而且在正常态和超导态物理特性的基础研究方面，都需要高质量的 Tl 基薄膜。Bramley 等详细总结了其制备过程中，热力学及动力学的影响，不同的铊化技术及适宜的基片等各方面问题。

总共有两类 Tl 基超导体，Tl-Ba-Ca-Cu-O（TBCCO）及 Tl-Sr-Ca-Cu-O（TSCCO），两者都有高的 T_c。大部分 TBCCO 材料都具有四角对称的晶格，可以认为是单层和双层的 Tl-O 层与钙钛矿型 $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+1}$ 层交替叠加而成，而 TSCCO 体系结构类似，结构式如 $TlSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$（$n=1\sim3$）。这里主要介绍 TBCCO 超导体薄膜。

2.4.1 Tl 基薄膜制备

在制备 Tl 基高温超导体薄膜中，超导相形成需要高温和 Tl 元素的极强的挥发性两者的平衡，同时氧分压（PO_2）和铊氧化蒸气压（p_{Tl_2O}）也对最佳制备温度有影响，因此 TBCCO 薄膜一般采用两步法制备。首先使用一种标准的薄膜制备技术沉积无定形的前驱薄膜（可以不含和含有部分 Tl），随后薄膜在氧化铊蒸气中非原位铊化退火，形成晶化超导薄膜。

（1）影响铊化过程的热力学和动力学因素

由于铊的挥发性，氧化铊源和前驱薄膜上存在的固体-蒸气热平衡是考虑的关键因素，平衡反应如下

$$Tl_2O_3\ (c) \xrightleftharpoons{k_1} Tl_2O\ (g) + O_2\ (g) \qquad (13.5\text{-}9)$$

$$2Tl_2Ba_2CaCu_2O_8\ (c) \xrightleftharpoons{k_2} 4BaCuO_2\ (c) + 2CaO\ (c) + 2Tl_2O\ (g) + 2O_2\ (g) \qquad (13.5\text{-}10)$$

式中，k_1、k_2 为反应式的平衡常数，表达式为

$$k_1 = p_{(Tl_2O)}p_{(O_2)},\quad k_2 = p_{(Tl_2O)}^2\, p_{(O_2)}^2$$

从以上反应式可以看出，高的 $p_{(Tl_2O)}$ 及 $p_{(O_2)}$ 可以促进 Tl-2212相的形成，随温度升高，平衡常数 k_2 增加。为形成 Tl-2212 相，需要更高的 O_2 及 Tl_2O 偏压。另一方面，降低 $p_{(O_2)}$ 有利于从 Tl 粉末源中反应生成更多的 Tl_2O 蒸气。

但是，TBCCO 薄膜的制备比上述几种平衡过程要复杂得多，因为过程中可能伴随形成其他的 TBCCO 化合物，如根据起始原料成分，有

Tl-2201→Tl-2212→Tl-2223→Tl-1223→
Tl-1234→Tl-1245-

或者

Tl-2201→Tl-2212→Tl-2223→Tl-1212

已经有几个研究组制备了单相 Tl-2212 薄膜，但是单相的 Tl-1223-和 Tl-2223-薄膜都难以制备，因为 Tl-2212 成相的温度比 Tl-2223 或 Tl-1223-成相的温度低，因此在生长初期就形成了 Tl-2212-和一些二次相。为了得到单相的 Tl-2223，必须在退火过程中将 Tl-2212 转化为 Tl-2223-相。Tl 的挥发使 Tl-2223 转化为 Tl-1223，因此在 Tl-2223 薄膜中经常共存着 Tl-2212 或 Tl-1223 相。

$p_{(Tl_2O)}$ 是 Tl 基高温超导薄膜制备过程中的关键参数，人们发现随着 $p_{(Tl_2O)}$ 的降低，稳定性的次序分别是 Tl-2212→Tl-2223→单 Tl－O 层相，这和它们个别化合式中 Tl 含量顺序减少的变化相一致。尽管 $p_{(Tl_2O)}$ 与 $p_{(O_2)}$ 在封闭的 Tl 化过程中并不独立，$p_{(Tl_2O)}$ 可考虑通过调节 Tl 氧化物源中 Tl 含量来控制，据此，人们采用与目标相产物相同的化学成分的 TBCCO 化合物作为 Tl_2O 源。由于和 Tl_2O_3 反应平衡时所要求的 $p_{(Tl_2O)}$ 要比相应的 TBCCO 体相高出很多，开始时 Tl_2O 迅速从 Tl_2O_3 中产生，然后 $p_{(Tl_2O)}$ 由 TBCCO 上较低的平衡压强 $p_{(Tl_2O)}$ 所控制。采用 TBCCO 粉末与 Tl_2O_3 混合物作为 Tl_2O 源可以在 Tl 化过程之初得到较高的 $p_{(Tl_2O)}$。

$p_{(O_2)}$ 也是铊化过程中一项重要参数。低的 $p_{(O_2)}$ 可以降低 Tl 化温度，避免薄膜/基片界面反应和薄膜中 Tl 的损失，使薄膜表面平整。另一方面，Tl 化温度低，导致需要更长的时间使 Tl 化反应完全。Ahn 等给出了部分相图（见图 13.5-32），坐标为铊化温度和 p（O_2）。很多研究组采用低 $p_{(O_2)}$ 下低温铊化手段获得了高质量的 Tl-2223 及 Tl-2212 薄膜。

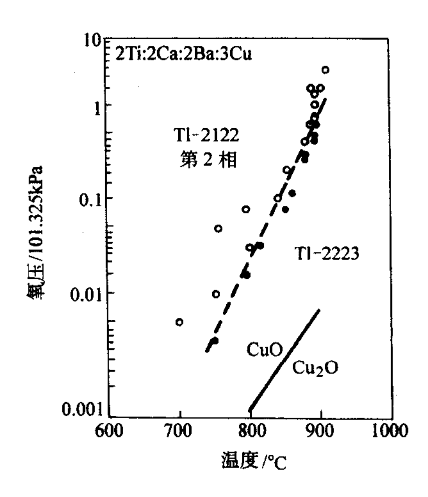


图 13.5-32 在成分比例为［Tl］：［Ca］：［Ba］：［Cu］＝2:2:2:3 的样品在不同温度和氧压退火处理中得到的相结构

空心圆点为 Tl-2212 和二次相，实心圆点代表 Tl-2223 相

（2）非原位制备工艺

非原位制备可以根据构型分为两类：一类是坩埚构型，即作为 Tl 源的氧化物前驱体和薄膜处于同一温度，只适合小样品；另一类是采用两区域熔炉构型，即前驱薄膜处于高温区，铊源位于低温区，通过控制低温区的温度，使输送到高温区的 Tl_2O 的压强 $p_{(Tl_2O)}$ 得以控制。采用这种方法制备出的薄膜质量比坩埚法的要差。近来 Siegal 发展一种新技术，称为混合型的两区坩埚法工艺，前驱薄膜和 TBCCO 源都位于高温区。

非原位法的缺点是只可能制备出高度织构薄膜，但其优点是可以制备双面薄膜。

（3）原位制备薄膜工艺

原位制备薄膜可以控制薄膜形态，并能在更低的温度成膜。采用原位制备可以在适宜的基片上外延生长高质量的薄膜。同非原位法相比，原位法很难获得双面薄膜，因为在沉积另一面的过程中，加热会破坏已经沉积好的薄膜。Betz 等采用两阶段法制备成功 TBCCO 薄膜，即在制备出 BCCO 前驱体薄膜后，原位在 Tl_2O 蒸气气氛中退火。在 O_2 和 Tl_2O 气氛中进一步退火以提高超导性能（$T_c=97$ K）。Myers 等制备了（Tl，Pb）$SrCa_{1-x}Y_xCu_xO_y$ 薄膜，T_c 达到 83 K，还用同样方



法制备出（Tl，Sb）$SrCuO_5$。

Reschauer等以完全原位的方式成功制备了TBCCO薄膜，其工艺是在Tl_2O蒸气的气氛中采用BCCO靶材偏轴PLD法沉积，不需要任何后退火处理。偏轴可以使沉积过程在较高的氧气分压下进行，从而使得成相所需要的Tl_2O蒸气压减少。采用这种方法成功制备了Bi替代的Tl（1223）薄膜，T_c达到114 K，J_c（77 K）高达8×10^5 A/cm²，Rs（10 GHz，80 K）小于1 mΩ。

可是，原位法只能用来制备Tl－O单层的纯相薄膜，一个可能的原因是原位法制备中难以提供稳定双Tl－O层相所必需的高的Tl_2O蒸气分压。

（4）基片选择

基片对所生长薄膜的微结构起关键作用，从而大大影响薄膜的超导性能。基片的晶格匹配及表面拓扑结构影响着薄膜的外延生长和最佳性能。特别对非原位法制备Tl基超导薄膜而言，需要正确地选择基片，以避免在高温铊化退火过程中发生基片/薄膜相互反应。

STO为立方钙钛矿结构，$a=0.391$ nm，与TBCCO和YBCO的ab面具有良好的晶格匹配。可是在制备Tl（2223）薄膜的铊化过程中，STO基片和薄膜发生互反应。分析表明，Sr原子扩散进生长的TBCCO薄膜，并部分替代Ba，从而得到$Tl(Ba_{1-x}Sr_x)_2Ca_2Cu_3O_y$薄膜，界面处反应生成了Ba-Ca-Ti-O层。在Tl-2212薄膜与STO基片界面也观察到了类似的反应。铊化过程中采用较低的温度可以避免TBCCO薄膜与STO基片间的化学反应。

MgO基片的优点是具有低的各项同性的介电常数以及低的损耗角，适合微波器件运用。但由于MgO晶格常数$a=0.421$ nm，晶格失配大，很难获得外延取向生长的薄膜。大部分生长在MgO基片上的TBCCO薄膜都是c轴方向垂直于膜面织构生长的，面内没有一致取向。与MgO基片面内错配角度通常有0°和45°，在某些薄膜内，还发现27°的错配角。测量结果表明，Tl-2223的Rs（10 GHz，80 K）随薄膜面内匹配度的增强而单调递减。

由于铊化过程中会产生严重的薄膜/基片反应，还不可能用蓝宝石基片直接制备TBCCO薄膜。因此需要适当的过渡层来阻止界面反应的发生。

（5）过渡层

如第二节所述，过渡层材料必须和薄膜及基片材料保持良好的化学稳定性，同时和高温超导体晶格有良好的匹配关系。在制备TBCCO薄膜中，CeO_2、Sr_2AlTaO_6（SAT）、STO和LAO都可以作为过渡层。

CeO_2为立方萤石结构，$a=5.411$，在转45°后和高温超导体的ab面具有良好的晶格适配。20 nm厚的CeO_2过渡层就可以完全阻挡薄膜及基片间的互反应，从而得到高质量的高温超导薄膜。Holstein等在R面切的蓝宝石基片上，以CeO_2为过渡层生长的Tl-2212薄膜，T_c约为98 K，J_c（75 K）约为2.8×10^5 A/cm²。Rs（10 GHz，77 K）＝490 mΩ。可是在840℃高温铊化过程中，发现CeO_2层和Tl-2212薄膜界面处反应形成BaCe（Tl）O_3层。解决问题的途径是在Ar气氛中铊化退火，以降低所需的铊化温度。

SAT为立方钙钛矿结构材料，与高温超导体具有良好的晶格适配。在780℃左右，SAT可在MgO（100）表面外延生长。SAT为过渡层在MgO基片上制备的高质量Tl-2212薄膜，T_c达到103 K，J_c（77 K）达到3×10^5 A/cm²。

STO也被用作TBCCO薄膜与MgO基片间的过渡层材料。尽管在STO基片上生长TBCCO薄膜会发生薄膜—基片间的互反应，但相比直接生长在MgO表面而言，生长在STO过渡层的MgO基片上的TBCCO具有大大改善的面内取向。由于沉积技术问题，LAO以前很少作为过渡层材料。现在LAO结晶膜已经在很多单晶基片上制备成功，采用的方法是从沉积温度或者沉积退火后缓慢降温冷却，以促进结晶膜的生长，在LAO过渡的STO基片上制备成功了双Tl-O层的TBCCO薄膜。

在金属基带上沉积高温超导薄膜是发展涂层导体的一种可能的途径，在如微波腔等方面具有应用价值。大部分金属基片都是多晶的，导致与高温超导材料间存在严重的晶格失配，一些金属和薄膜之间会发生严重的高温反应。为了在多晶金属基带上制备高温超导薄膜，需要一层或多层氧化物作为过渡层。

为了获得双轴晶格取向的超导薄膜，主要应用两种技术。离子束辅助沉积（IBAO）方法曾用于在金属基带上制备YBCO薄膜，Xiong等采用这种方法在YSZ作过渡层的多晶氧化铝基片上制备出Tl-2212薄膜，其T_c及J_c最好值分别达到了约108 K及约10^5 A/cm²。值得指出的是，采用传统的薄膜制备技术都可以在所有已经织构的基片上沉积取向的过渡层。Ren及合作者采用在流动的Ar气中沉积后退火的方法在滚压辅助双轴织构的基片（由双轴织构的Ni带和定向的CeO_2，YSZ过渡层组成的复合体）成功制备出掺Bi的Tl-2223薄膜，薄膜双轴取向，T_c约为110 K，J_c（77 K）约为10^5 A/cm²。在随机取向的金属基带上，采用了一种称之为倾斜基片沉积的新技术，通过PLD和电子束蒸发，可以制备出织构的氧化物薄膜。该技术只是将金属基带与激光羽辉或蒸发束流倾斜一定角度。

YSZ是经常使用的基片和多晶金属基带上的过渡层材料。双轴YSZ薄膜可以很容易地通过以上方法在金属基带上得到。在YSZ单晶以及YSZ为过渡层的基带上可制备出最好的TBCCO薄膜，降低制备氧压，和降低Tl化温度，从而避免薄膜/基片的互反应，采用LAO/CeO_2/YSZ复合过渡层也可以避免互反应。

2.4.2　微观结构

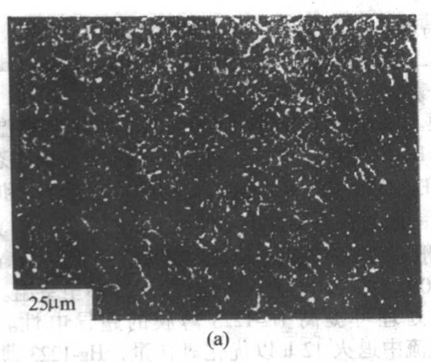
高温超导薄膜的微结构对电性能影响很大。由于氧化物薄膜中键合的强方向性，一般都倾向织构生长。对于所有的铜氧化物超导体，c方向的生长速率比a或b方向的要低，这是由材料的各向异性所决定的。因此，材料将自发地形成层状形貌。ab面内好的晶格匹配将促进垂直于基片表面方向的生长过程。

在沉积Tl-2212及Tl-2223薄膜中，采用基片为LAO时观察到有不同Tl－O层或Cu－O层数目的产物共生，薄膜表面由原子级平整的平台组成，彼此由特定高度的阶梯隔开，阶梯高度并不是晶胞高度的整数或简单分数倍。与YBCO不同，TBCCO薄膜表面没有观察到螺旋位错，Tl-2212及Tl-2223薄膜被认为是简单的层状生长方式。图13.5-33为（001）MgO基片上纯的Tl-2212相及Tl-2223相薄膜的SEM表面形貌，对于Tl-2201-薄膜。观察到一些类似螺旋结构，这归因于前驱体薄膜表面粗糙，造成的简单层状生长过程的裂口，以及二次相变杂物等。

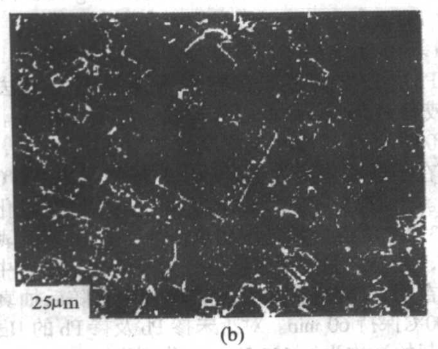
2.4.3　超导性能

超导性能指标主要有超导转变温度（T_c）、转变宽度（ΔT_c）、临界电流密度（J_c），以及表面微波电阻（R_s）。在Tl基超导薄膜中，像其他高温超导体一样，T_c及ΔT_c由相纯度及载流子浓度决定。掺杂和Tl的损失决定载流子浓度。除此之外，共生的二次相也影响T_c及ΔT_c值。

对超导体应用而言，高J_c值至关重要。一般高的磁通钉扎密度和低的弱连晶界密度是提高J_c的有效条件。薄膜的外延质量（面内定向）决定着控制磁通线钉扎强度的晶界和晶格缺陷。通常认为点缺陷、位错、杂质相有助于高温超



(a)



(b)

图 13.5-33 沉积在（001）MgO 基片上纯相的（a）Tl-2212、（b）Tl-2223 薄膜微观结构的扫描电镜图像

导材料的磁通钉扎，因此是获得高 J_c 值所不可缺少的。人们发现，随着薄膜厚度增加，J_c 值降低，这是由于随着厚度增加导致堆垛缺陷和低角晶界的形成，薄膜厚度和 J_c 的关系如图 13.5-34 所示。对于 TBCCO 薄膜，非原位的铊化过程导致高度的缺陷结构，从而有益于提高磁通钉扎。还有其他手段用以在 TBCCO 薄膜产生高密度的缺陷，如化学替代、重离子辐照、热致堆垛缺陷等。可是晶格缺陷将降低 T_c 并使超导转变展宽。

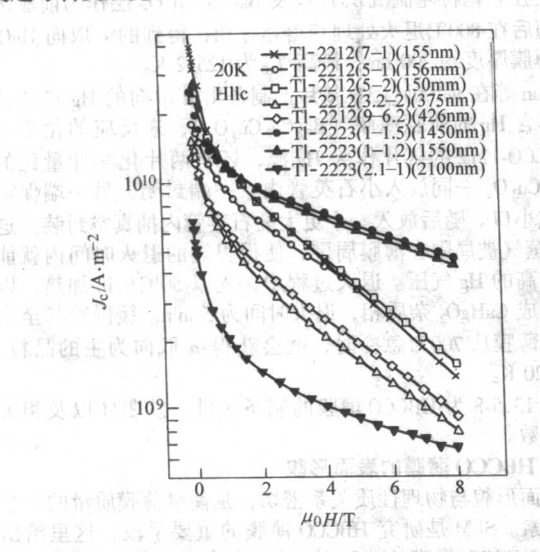


图 13.5-34 在温度 20 K、磁场增加到 8 T 情况下不同厚度的 Tl-2212 和 Tl-2223 薄膜的临界电流密度

摘自 Physica C 268，307（1996）

表面电阻（R_s）是微波及其他电子器件应用中的重要指标。为了获得低的 R_s 值，薄膜必须由大的平整且彼此连通良好的平块构成，即要求表面平整，几乎不存在非超导的二次相。表面电阻是磁场穿透深度（λ）和膜厚（d）的函数（如图 13.5-35 所示），当 $\lambda > d$ 时，存在漏场，R_s 值变大。对于高温超导薄膜，如 TBCCO 薄膜，当温度 $T > T_c$ 时，磁场穿透深度及趋肤深度远大于膜厚。而 $T < T_c$ 时，磁场穿透深度小于一般普通的薄膜厚度，因此，在超导的 TBCCO 薄膜中 R_s 较低。对于 d 较小（$< 0.3\ \mu m$）和 d 较大（$> 1\ \mu m$），而有伴生相的 TBCCO 薄膜 λ 变大，导致 R_s 值的增加。

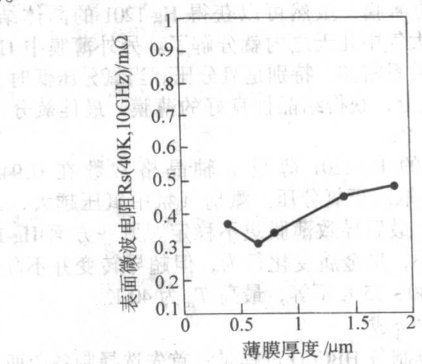


图 13.5-35 生长在 $LaAlO_3$ 基片上的 Tl-2212 薄膜的微波表面电阻 R_s（10 GHz，80 K 下）随薄膜厚度的变化

2.4.4 结论

Tl 基高温超导体薄膜由于高 J_c 及低 R_s 值，在 Josephson 隧道结器件以及无源微波器件方面应用前景广阔。对于 Tl-2201 薄膜，由于其简单的四角对称的晶体结构，单层 CuO_2 层夹在两层 Tl－O 层之间，对研究高温超导机理非常重要。但是由于 Tl 元素的高挥发性及毒性使得研制 Tl 基超导薄膜的研究组数目不多。

2.5 Hg 基铜氧化物超导薄膜

Hg 基高温超导体 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$（HBCCO）的诱人之处在于它具有迄今最高的 T_c 以及极大的无阻载流能力。Hg-1201（$n=1$）、Hg-1212 及 Hg-1223 都是四角结构，空间群为 P4/mmm，T_c 分别为 30，112 及 134 K。尽管存在挥发性有毒元素，人们还是成功地制备了高质量 Hg-1212 及 Hg-1223 薄膜。J_c（5 K）及 J_c（110 K）分别达到 $\geq 10^7$ A/cm^2 和约 10^5 A/cm^2。采用 Hg-1212 薄膜制备的高温超导 SQIUD 具有最高的工作温度，Hg-1223 薄膜是最具有应用前景的，因为 T_c 高达 134 K，在高达 120 K 仍具有高的载流能力。

人们已经付出多种努力制备 HBCCO 薄膜。目前 HBCCO 薄膜的制备主要是由两步法合成；即将制备的无定形前驱体薄膜在含有 Hg 的气氛中退火得到 HBCCO 薄膜。但总的来说，HBCCO 薄膜的制备存在三大困难。首先，由于 Hg 基化合物挥发性强，很难精确控制工艺参数如 Hg 的蒸汽压强，结果导致薄膜中存在多种超导相以及相当的非超导杂质。其次，Hg 和大多数金属以及氧化物反应。使得 HBCCO 不能在大量和其技术兼容的基片上生长，甚至在几种化学稳定性相当好的基片如 STO 上也观察到薄膜/基片界面存在严重的化学扩散，因此大多数 HBCCO 薄膜不得不做成厚膜（约 μm 量级），其中多数为 c 轴取向单轴薄膜，表面十分粗糙。最后还要提到的是，HBCCO 的前驱体对气氛非常敏感。

2.5.1 制备 HBCCO 薄膜

（1）原位制备

Mizuno 等报道了原位制备 $HgBa_2CuO_4$（Hg-1201）薄膜，这是 HBCCO 薄膜原位制备方面的开创性工作。

Hg-1201 薄膜采用射频磁控溅射法制备，溅射气体由 Ar 和 0.6 Pa 的 O_2 混合而成。试验采用了不同的氧分压。靶材成分为 $Hg_{2.5}Ba_2CuO_{5.5}$，由 $BaCuO_3$ 与 HgO 粉末混合压制而

成，基片为（100）STO基片，沉积时温度保持在550～600℃，沉积后不作进一步的热处理。

薄膜中Hg成分比以及结晶性与沉积时基片温度和溅射气氛密切相关，当基片温度为600℃或更高时，薄膜中没有Hg残留；而当基片温度低于500℃时，薄膜中就保持了有Hg的成分，薄膜结晶性很差。因此550℃是最佳的基片温度，既能保持薄膜中Hg含量，又使薄膜具有良好的结晶性。仅有痕量Hg的薄膜，虽然可以获得Hg-1201的晶体结构，但膜不稳定，大气中几天之内就分解了。另外薄膜中Hg含量与溅射气氛关系密切，特别是氧分压。当氧分压低时，薄膜能保持Hg成分，获得结晶性良好的薄膜，最佳氧分压一般在0.1～0.01 Pa。

原位制备的Hg-1201薄膜c轴晶格常数在0.945～0.956 nm之间，取决于氧分压。溅射气氛中氧压越大，c轴晶格常数越短，最后导致薄膜更不稳定。另一方面Hg-1201薄膜电阻非常小，呈金属变化行为，但超导转变并不陡峭，T_c（起始）从40～75 K不等，最高T_{c0}为40 K。

（2）两步法合成

两步法合成制备HBCCO过程是：首先选择制备前驱体，第二步在Hg气氛中退火前驱薄膜。根据制备的前驱体薄膜的形态，合成可分为两类：无定形式和结构预设式。前者属传统工艺，后者则是所谓的阳离子交换技术。两者的比较可见图13.5-36。传统工艺中，最终薄膜由无定形的前驱体或者简单化合反应而成。而作为对比，阳离子交换技术采用挥发性的阳离子a取代前驱体中束缚较弱的阳离子b，从而得到最终目标产物。

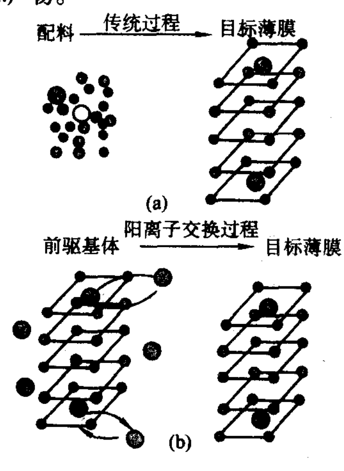


图13.5-36　合成HBCCO薄膜的工艺流程示意图

(a) 传统工艺：目标薄膜由简单化合物或者无定形的前驱体薄膜反应制得；(b) 阳离子交换工艺：目标薄膜用挥发性的阳离子a取代前驱体晶格中弱键合的阳离子b而制得

"阳离子交换方法"：Wu等开发了阳离子交换技术来合成高质量的c取向HBCCO薄膜。Tl-1212由于具有相同的晶格结构，而且不易挥发而成为制备Hg-1212薄膜的前驱。Tl-1212对大气不敏感，在很多单晶基片上都可以很容易地沉积。

采用直流磁控溅射制备非超导的Tl-1212薄膜。溅射用一对超导的Tl-1212靶，基片为（100）LAO单晶基片。溅射气氛为20×0.133 Pa Ar和O_2混合气体（$Ar/O_2=4/1$）。原位制备的薄膜为无定形，厚度一般控制在50～200 nm。薄膜在800～850℃，0.101 MPa氧气氛中退火。制备的Tl-1212薄膜和$Ba_2Ca_2Cu_3O_x$及$HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$的块材一同封在经过清洗的石英管中并抽真空，随后在760～780℃退火3～4 h。在Hg气氛中，Tl-1212薄膜转化为Hg-1212薄膜。最后Hg-1212薄膜在300℃流动氧中进一步退火1 h，以优化氧含量。采用此工艺制备的Hg-1212薄膜（>200 nm），T_c为120～124 K，Hg-1212薄膜（厚度<100 nm），T_c为118 K。

传统工艺：Kang等采用稳定的$RE_{0.1}Ba_2Ca_2Cu_3O_y$（RE为稀土元素）作为前驱，制备出高质量的c轴取向的Hg-1223薄膜。采用PLD法在（100）STO基片上室温沉积约1 μm厚的$Ba_2Ca_2Cu_3O_x$薄膜。将薄膜同采用传统固态烧结法制备的RE-1223（RE∶Ba∶Ca∶Cu＝0.1∶2∶2∶3）和$HgRE_{0.1}Ba_2Cu_3O_x$一同封在石英管中，抽至1.2×10^{-4} Pa的真空然后封好。一般在1 h内快速加热到750℃，然后用30 min缓慢升温至850℃，在850℃退火1 h，随炉冷却至室温。采用氧气中退火处理可提高Hg-1223薄膜的超导电性。再采用340℃氧气流中退火12 h以优化氧含量，Hg-1223薄膜的T_c可以高达133 K。

Plesh等在MgO（100）单晶基片上成功制备出c轴取向的（Hg，Pb）-1212薄膜。首先采用连续蒸发方法制备出BaCaCuO或者PbBaCaCuO前驱体薄膜，厚度100 nm。沉积过程中，（100）MgO基片处于室温或者加热至700℃，然后前驱体薄膜在干燥氧分压为1.2×10^{-4} Pa气氛中700℃真空非原位退火。由HgO、PbO、BaO、CaO、CuO粉末以化学计量比1.2:0.3:2:2:3混合均匀压制成小片作为Hg源。薄膜夹在两片之间，并与之保持紧密接触，置于氧化铝短管中，氧化铝短管放在用Ar气清洗的石英玻璃管中，随后抽真空封装好，在800℃保持60 min。对于未掺Pb及掺Pb的Hg-1212薄膜，T_c（起始）均为约132 K，T_{c0}分别为105 K和117 K。

Y. Moriwaki等还在（100）STO基片上制备了c轴取向（H，M）-12（$n-1$）n（M＝RE，Mo，$n=2$，3）薄膜。采用PLD方法制备无定形的$HgO/M_{0.1}Ba_2Ca_2Cu_2O_y$多层膜作为前驱，每层厚一般分别为2.5 nm和3.5 nm。多层膜总厚度为400～700 nm，采用50 nm厚的HgO层作为覆盖层和2个未反应的HBCCO小片一同封装在真空石英管内，在650～775℃处理4～6 h。一些薄膜在320℃氧气氛中退火24 h，这是为了进一步调整薄膜中氧含量。（Hg，RE）－1223薄膜的T_c为127.5 K，（Hg，RE）－1212薄膜的T_c为115～122 K。

采用类似工艺，Gupta等在室温（100）STO基片上分别用两块独立靶材轮流沉积HgO及$Ba_2Ca_2Cu_3O_x$层作为前驱薄膜。随后在800℃退火处理获得超导相，得到的c取向HgO-1212薄膜厚度约300 nm，最高T_{c0}为125.2 K。

Yun等在（100）LAO基片上制备出a取向的Hg-1212薄膜。不含Hg的前驱薄膜（$Ba_2Ca_2Cu_3O_x$），未反应的化学比为HBCCO-1212的压片作为Hg源，还有两片化学计量比的$Ba_2Ca_2Cu_3O_x$一同放入小石英管内。一端封闭，另一端保留被做成小口。随后放入一个更大的石英管内抽真空封装。这样Hg蒸气被局限在薄膜周围，使得很短的退火时间内就能得到较高的Hg气压。退火过程中，先以50℃/min加热，以避免形成$CaHgO_2$杂质相，退火时间为5 min，缓慢冷却至室温。当薄膜从700℃急冷时，就会获得a取向为主的晶粒，$T_{c0}>120$ K。

表13.5-8为HBCCO薄膜的制备条件、前驱体以及相关物理参数。

2.5.2　HBCCO薄膜的表面形貌

表面形貌与物理性质关系密切，是衡量薄膜质量的一个重要因素。SEM是研究HBCCO薄膜的重要手段，这里给出了一些HBCCO薄膜的典型的SEM形貌图（图13.5-37～图13.5-39）。

2.6　无限CuO_2层体系薄膜

目前被充分研究的铜氧化物超导体结构中都具有有限数目的CuO_2层，它们对高温超导电性起着关键的作用。但研究铜氧层数目与层间耦合在高温超导电性中的作用仍是非常引人注目的课题。

表 13.5-8　HBCCO 薄膜的制备条件、前驱体以及相关物理参数

相	T_{c0} /K	T_c（起始）/K	J_c（110 K）/$A\cdot cm^{-2}$	膜厚 /nm	基片（100）	T_a① /℃	生长方向				c/nm
							两步工艺				
							前驱体	制备方法	T_s②/℃	T_a③/℃	
c－轴 1201⑤	40	75	NG	400	STO	550 ~ 600	—	—	—	—	9.45 ~ 9.65
c-轴 1212	125.2	NG	10^5	300	STO	800	HgO^+ $Ba_2CaCu_2O_x$	PLD	RT	—	NG
c-轴 1212	120 ~ 122④	NG	1 M	260	LAO	760 ~ 780	Tl-1212	Sputtering	NG	800 ~ 850	12.7
c-轴 1212	118④	NG	$9.1\times10$④	< 100	LAO	760 ~ 780	Tl-1212	Sputtering	NG	800 ~ 850	NG
c-轴 1212	105 ~ 117	132	NG	200	MgO	800	$Ba_2Ca_2Cu_3O_x$	Evaporation	700 or RT	700	12.68 ~ 12.69
c-轴（Hg，Re）1212	115 ~ 122	NG	5×10^6（77 K）	NG	STO	650 ~ 775	HgO + $M_{0.1}Ba_2CaCu_2O_x$	PLD	NG	—	NG
c-轴（Hg，Re）1223	127.5	NG	1.5×10^6（77 K）	NG	STO	320 in O_2	HgO + $M_{0.1}Ba_2CaCu_2O_x$	PLD	NG	650 ~ 775 –	NG
c-轴 1223	131	133	2.6×10^5（120 K）	NG	STO	340 in O_2	$Ba_2Ca_2Cu_3O_x$	PLD	RT	750 ~ 850	15.64 ~ 15.70
a-轴 1212	> 120	NG	NG	NG	LAO	700	$Ba_2CaCu_2O_x$	PLD	NG	—	a-轴：3.86

① aT_a-为获得 HBCCO 薄膜的最后退火温度。
② bT_s-沉积前驱薄膜的基片温度。
③ cT_a-制备的前驱薄膜的退火温度。
④ d 由直流磁化强度测量获得。
⑤ 原位生长，室温。

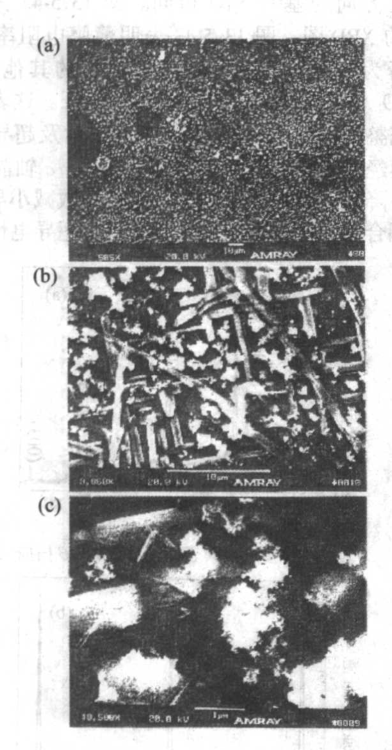


图 13.5-37　SEM 形貌图，样品为约 1 μm 厚的 Hg-1212 薄膜，基片为（100）STO，T_{c0}为 121 K。在背散射电子像中可以观测到薄膜表面三种明显区别的形貌
（a）接近基片表面的颗粒状结构；（b）薄膜体中的针状细晶结构；（c）薄膜表面毛织状物。
结果显示靠近基片表面的晶粒成分含有 Hg-1212 超导体；而毛织状物可能是含 Hg 的沉淀物

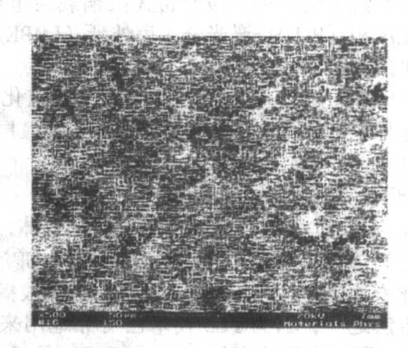


图 13.5-38　生长在（100）LAO 基片上的 *a*-轴取向 Hg-1212 薄膜的表面形貌，其 T_c 为 120 K。可以看到薄膜存在严重的孪晶结构，导致电流路径加长，并增加了晶界电阻。和 *c*-轴取向薄膜相比，正常态不具金属性行为

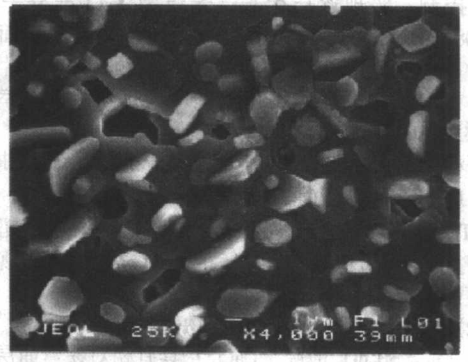


图 13.5-39　生长在（100）STO 基片上的 Hg-1223 膜的 SEM 形貌图。T_{c0}达到 131 K。可以看到很好地相互连通的不规则片型晶粒组成的薄膜基体。还可以看到少量散布的或部分浸没于薄膜表面明亮的晶粒



1988年，Roth及其合作者发现了一种铜氧化物超导体属无限铜氧层结构，或称无限铜氧层相（infinit phase）。第一个材料是$SrCuO_2$，由CuO_2层和Sr^{2+}原子层交替叠加而成，它导致了一类新材料的研究，其共同特性是CuO_2层由碱土金属原子隔开，形成CuO_2-A-CuO_2-A的堆垛结构，A为碱土金属原子。如图13.5-40。

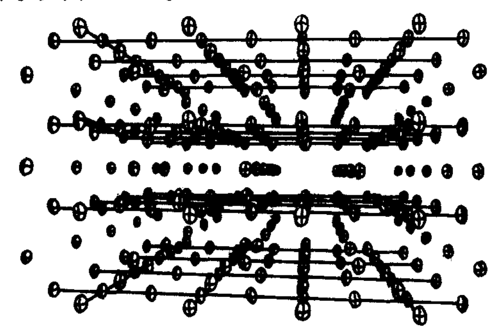


图13.5-40 所有铜氧化物超导体的母体结构图，显示无穷多的四正方网格状的CuO_2层被碱土金属原子所隔开

此后（$Sr_{1-x}Nd_x$）CuO_2和（Ba，Sr）CuO_2也被合成出来。与其他铜氧化物超导体不同，这类材料合成需要高压（2.0~6.5 GPa）以及高温（≥1 000℃）退火处理，以及随后淬火的过程。通常这样得到的样品为多相共存。在以往制备A15结构的Nb_3Ge以及B1结构的MoN_x等亚稳相材料的过程中，生长薄膜已证明是制备亚稳相样品的有力手段之一。已有很多研究组采用多种手段制备无限铜氧层超导体薄膜，如脉冲激光沉积（PLD）、激光分子束外延（LMBE）、射频溅射以及近来的MBE生长技术。

对于（Sr，Nd）CuO_2薄膜，从电测量及磁化率测量中都观察到超导电性的存在，下面将介绍无限铜氧层薄膜及相关物理特性。

（1）$SrCuO_2$薄膜以及$SrCuO_2$/$CaCuO_2$超晶格

$SrCuO_2$、$CaCuO_2$等为无限铜氧层化合物母体，先研究这些母体化合物薄膜的制备工艺过程，再进一步研究掺杂的无限铜氧层化合物薄膜。PLD方法是通常制备无限铜氧层化合物薄膜的方法之一，因为PLD技术已可靠地用来制备某些亚稳相薄膜。靶材由高纯度的$SrCO_3$、$CaCO_3$及CuO_2粉末混合后在空气中于900℃烧结24 h，研磨后压靶，在空气中于920℃烧结12 h合成。沉积采用（100）STO作为基片。为了制备超晶格结构，安装了$SrCuO_2$、$CaCuO_2$两种靶材，并由计算机控制，实现逐层生长。光源为XeCl准分子激光器（λ = 308 nm），脉冲宽度10 ns，激光光束聚焦到靶面的功率为几个J/cm²。生长气氛为20 Pa氧气，沉积时基片温度为580℃。沉积完成后，薄膜在10 min内迅速冷却至室温，腔内氧压为30~40 kPa。

高精度的摇摆曲线和倒空间绘图表明，超晶格中$SrCuO_2$层没有应变，而$CaCuO_2$层由于应变导致四角畸变，应力驰豫在STO/$SrCuO_2$界面产生的失配位错，导致整个超晶格倾斜。图13.5-41为超晶格的$\theta-2\theta$ XRD结果，可以观察到三级卫星衍射峰。

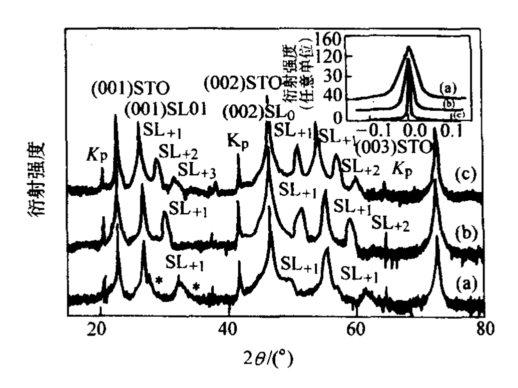
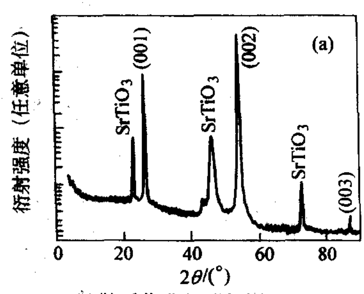


图13.5-41 对（a）$(3\times2)_{61}$，（b）$(5\times3)_{32}$，（c）$(7\times3)_{21}$无限层超晶格样品的X射线$\theta\sim2\theta$扫描的实验结果。STO基片和超结构的卫星峰都观察到了。内插图为无限层（002）卫星峰的摇摆曲线。对$(3\times2)_{61}$，$(5\times3)_{32}$，和$(7\times3)_{21}$的超晶格，其半高宽（FWHM）分别为0.37°，0.12°，0.09。

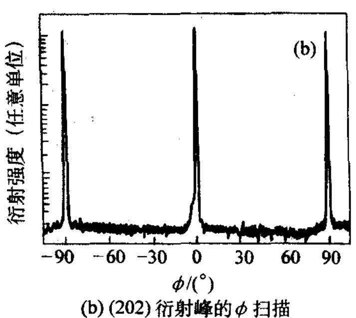
（2）掺杂的无限铜氧层化合物薄膜

1）$Ca_{1-x}SrCuO_2$薄膜 $CaCuO_2$具有相对易弯曲层的晶体结构，CuO_2层为碱土金属层所隔开。该材料可以通过电子掺杂或空穴掺杂变为超导体。Norton等采用PLD技术制备了单晶$Ca_{1-x}SrCuO_2$薄膜。KrF准分子激光经过水平聚焦投射到旋转的直径约为25 mm的$Ca_{1-x}SrCuO_2$靶材表面，靶材是由$CaCO_3$、$SrCO_3$及CuO_2高纯度粉末以固态反应制成的，烧结温度为1 025℃。沉积采用（100）STO基片，沉积气氛为26 Pa氧气。靶面上激光功率密度为3~5 J/cm²，沉积温度为700℃。沉积完成后，薄膜以10℃/min在26 Pa氧气氛中冷却至室温。

XRD测量显示仅有（001）衍射峰，表明$Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO_2$薄膜为c取向，杂相衍射峰强度仅为$Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO_2$的10^{-3}量级，$Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO_2$的（002）峰的摇摆曲线半高宽仅0.14°，$Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO_2$薄膜摇摆曲线的半高宽随Sr含量变化没有明显改变。同时对（202）峰的Φ扫描表明薄膜面内为四角结构，其外延方向与基片STO相同。图13.5-42为$Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO_2$薄膜的XRD图，图13.5-43表明薄膜电阻率温度关系呈半导体行为。同一温度（700℃）生长的其他Sr含量的$Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO_2$薄膜的电阻率具有类似的特征。这表明无限层体系中，完整平坦的CuO_2平面并未对输运及超导电性带来帮助。薄膜经在550℃氧气中后退火处理，c轴晶格稍微减少，电阻也降低，这表明由于c轴晶格常数减小导致c方向铜氧层的耦合增强，电阻率降低甚至产生超导电性。



(a) 接近薄膜表面法线的$\theta-2\theta$扫描



(b) (202) 衍射峰的ϕ扫描

图13.5-42 $Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO_2$薄膜的X射线（采用Cu的$K\alpha1$线）衍射图



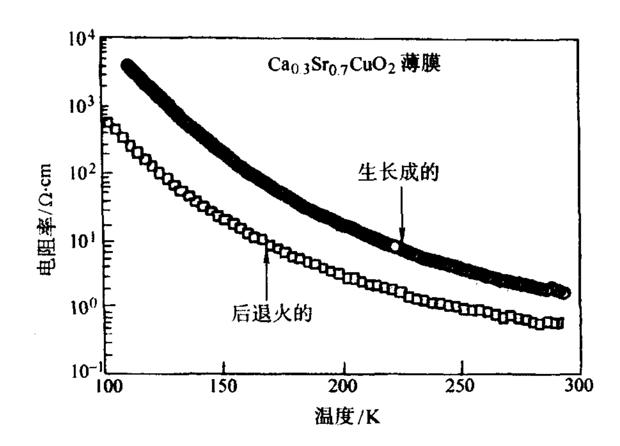


图 13.5-43 $Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO_2$ 薄膜的电阻率的温度依赖关系，样品生长气氛为 26 Pa 的氧气，生长温度为 700℃，两曲线分别在 1 大气压的氧气中 550℃后退火处理 1 h 前后的状态

实际上，无限层化合物的薄膜和块材中通常都存在多种缺陷层，它们起着载流子库的作用，其重要性是为铜氧导电层提供必要的载流子。晶格中的应力可以改变 CuO_2 层接受电荷载流子的能力而有可能达到最优掺杂。

Valionis 等研究了无限铜氧层薄膜的载流子电荷密度和 CuO_2 层平整度的关系，他们发现在含有"褶皱"的铜氧面的薄膜中，正常态电荷载流子密度要比结构中 CuO_2 层平整的薄膜高。

研究所用样品是由 MBE 法在原子级平整的（100）STO 基片上生长的。$Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO_2$ 薄膜沉积温度为 550～600℃，一般厚度为 50 nm。正式生长前，基片先在高真空（UHV）中1 100℃作表面钝化处理，采用 RHEED 和 AFM 表征。在生长 $Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO_2$ 薄膜过程中，用 RHEED 实时监控，结果表明在 $0<x<1$ 范围内，都能形成高度有序的薄膜。对 RHEED 数据定量分析表明其为逐个立方体生长模式，多数情况下，a 轴晶格常数减小。XRD 表明只有（001）衍射峰，来自 $Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO_2$ 对称四角无限层结构。RHEED 及 XRD 数据都表明在原子级平整的（100）STO 基片上的 $Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO_2$ 薄膜具有极高的外延性。

由于和基片间的晶格失配，对 $x<0.66$ 及 $x>0.66$，薄膜会分别产生拉伸和压缩应变。$x<0.66$，Cu—O 面的间距为约为 0.195 nm，表明薄膜存在弹性应变以匹配 STO 基片。对于 $x>0.66$，Cu－O 键长 0.198 nm，表明薄膜释放应力，这是通过将氧原子从 CuO_2 层平面移开 0.003 nm 使 CuO_2 层发生扭折达到的，如图 13.5-44 所示。

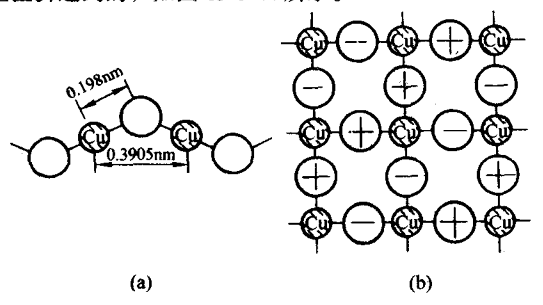


图 13.5-44 在 $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ 薄膜中铜氧面的氧原子偏移的示意图；（a）铜氧面侧视图；（b）Toby 等报道的关联位移模型。（＋）和（－）符号代表铜氧面的氧原子朝上和朝下方向的位移

相应地对"平整的"及"褶皱的"铜氧层的正常态电阻进行了研究。结果显示在 300 K 具有"褶皱"铜氧层的薄膜电导率要显著地高于平整的铜氧面。在平整的铜氧层结构的薄膜中，低的电导率及空穴载流子浓度可能与拉伸应变有关。应变影响 Cu—O 价键但不改变键中电子数目。足够的空穴掺杂需要减少 Cu—O 键长，但是拉伸的应力阻止 Cu—O 键变短。所以在 $x>0.66$ 的薄膜中的高电导归结为"皱褶"的铜氧面具有更高的载流子密度。可以得到这样的结论：平整的完美的 CuO_2 层也许是无限层体系化合物电导低，非超导的主要原因，在 CuO_2 层中引入扭曲变形也许可以导致高温超导的出现。

2）$Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$（SNCO）薄膜　在无限层体系中，有一种 Nd 掺杂的 $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$。由于 Nd^{3+} 半径 0.111 nm 比 Sr^{2+} 半径 0.126 nm 小，其 c 轴长度可被认为调节到较小的值，使 CuO_2 层之间的耦合作用增强和载流子浓度增加。Niu 和 Lieber 采用 PLD 方法制备了 $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 薄膜，制备条件和上述其他无限层薄膜相似。$Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 靶材由高纯的 CuO，$SrCO_3$ 及 Nd_2CO_3 在空气中 950℃固态反应制成，靶材成分主要为正交相，而制备的薄膜为四角结构无限层 $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$，c 轴垂直于膜面。由 XRD 测量，$x=0$，0.08，0.16，0.24 掺杂的 SNCO 薄膜，c 轴长度分别为 0.335 nm、0.334 nm、0.331 nm、0.327 nm。随 Nd 掺杂量 x 增加，c 轴长度缩短，这和离子半径较小的 Nd^{3+} 替换较大的 Sr^{2+} 的结果是一致的。

$Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 薄膜的电性质强烈依赖于 x。$x=0$，$Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 为绝缘性，$x=0.06$，0.16 及 0.24 的电阻行为随 x 增加而系统性变化。$X=0.16$ 和 0.24 的薄膜出现了超导迹象（见图 13.5-45）。Nd^{3+} 掺杂导致电性质的系统变化是和无限层材料中电子掺杂的改变相一致的。

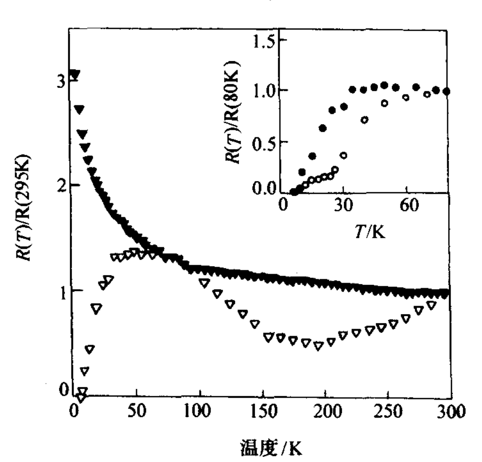


图 13.5-45 $Sr_{0.92}Nd_{0.08}CuO_2$（▼）和 $Sr_{0.84}Nd_{0.16}CuO_2$（▽）薄膜样品的归一化电阻温度曲线。对于 $x=0.08$ 样品，电导直到 300 K 仍呈现热激活形式；而对 $x=0.16$ 样品，在 175 K 以上表现为金属行为。内插图为 $Sr_{0.84}Nd_{0.16}CuO_2$（●）和 $Sr_{0.76}Nd_{0.24}CuO_2$（○）薄膜样品进入超导态的电阻转变过程

Zhao 等也制备了不同 Nd 掺杂量的 $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 薄膜，制备方法为射频磁控溅射，$Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 靶材制备方法和上述类似。射频磁控溅射的工艺条件如下：Ar 气压强为 0.5～1 Pa，采用（100）STO 基片，沉淀温度为 650～700℃，XRD 测量表明对 x 值为 0.10～0.115 可以获得单相的无限铜氧层相，特征峰为（002），见图 13.5-46。其中只能在 $x<0.1$ 的条件下获得单相薄膜。当 $x=0.12$ 时，另一个（002）* 峰出现了（见图 13-5.46c），并且随 x 继续增加而更加显著。在 $x=0.15$ 的样品中（002）* 峰甚至占到主要地位（见图 13.5-46d）。（002）* 峰来源于由过量 Nd 掺杂导致的"长 c 轴相"。薄膜 c 轴长度随 Nd 含量的变化见图 13.5-47。表明当 $x>$

0.12 后，无限铜氧层相倾向于不稳定，薄膜分解为无限铜氧层相和二次相。因此，在 $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 薄膜中存在 Nd 含量 x 某个极值，使得薄膜处于最小 c 轴长度的单相无限铜氧层状态，具有最高的载流子密度，利于超导电性的出现。

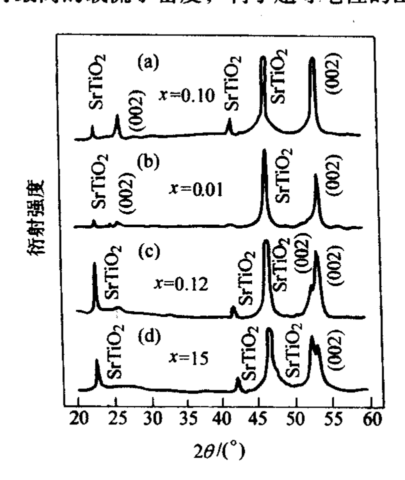


图 13.5-46　采用 Cu 的 Kα1 线对 $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 薄膜的 X 射线衍射所显示的相结构和 Nd 含量的关系。
(a) $x=0.10$；(b) $x=0.11$；(c) $x=0.12$；(d) $x=15$

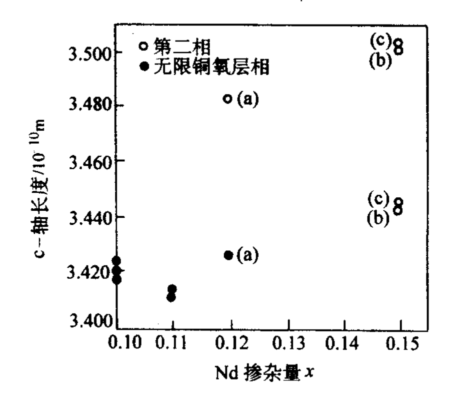


图 13.5-47　c 轴晶格常数对成分的关系，(a)(a)，(b)(b)，(c)(c) 分别代表同一个薄膜样品中的第二相和无限铜氧层相。第二相是在 Nd 掺杂略过最佳含量引起的

不同 x 的 $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 薄膜电阻率—温度曲线如图 13.5-48 所示，$x=0.11$ 的样品在 $T=28$ K 时由于超导转变电阻迅速降低。插图为使用 Quantum Design MPMS-5 型磁强计在 50 Guass 磁场下对同一样品测量的磁化率曲线。

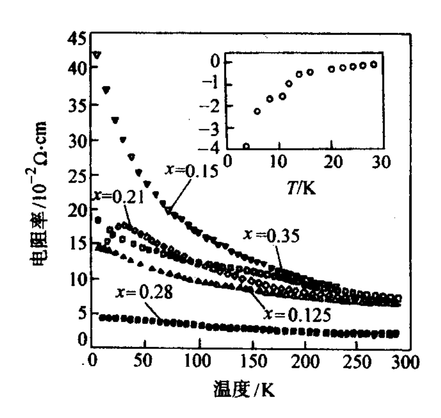


图 13.5-48　不同 Nd 含量 x 的 $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 薄膜的电阻温度关系：在 28 K 出现了超导迹象，内插图为同一样品的 Meissner 效应测量结果

到目前为止，关于无限铜氧层超导体薄膜的研究都表明：利用较小半径的离子替代减小 c 轴长度，以及形成“褶皱”的铜氧面，都有利于提高载流子密度和获得更好的超导性能。

2.7　$Ba_{1-x}K_xBiO_3$（BKBO）体系薄膜

在 MgB_2 被发现之前，立方结构的铋酸盐 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$（BKBO）具有无铜超导体中最高的 T_c（$x\approx0.4$ 时，$T_c=30$ K）。BKBO 没有二维的金属—氧平面，而低维性一般认为是铜氧化物超导体高 T_c 的重要特点。尽管 BKBO 某些特性与高温超导铜氧化物非常类似，很多在铜氧化物体系中尚未解决的难题在 BKBO 材料中都有了明确的答案。BKBO 超导出现在金属－绝缘体相转变边界附近，这一点和铜氧化物比较相似。当 $x<0.37$ 时，BKBO 结构失去立方对称性，同时也不超导。除了高 T_c 以外，BKBO 是一类具有 BCS 能隙的传统超导体，也具有氧同位素效应，其相干长度较长（4～5 nm），这非常利于器件方面的应用。

已有多种方法制备 BKBO 薄膜，包括 PLD、MBE、共蒸发法、溅射及液相外延。外延生长 BKBO 薄膜采用过不同的单晶基片，如 MgO、LAO、SLAO、STO、Nb 掺杂 STO（SNTO）、$BaBiO_3$ 等。原位制备的 BKBO 薄膜通常缺氧，需要附加充氧退火以获得高 T_c。

2.7.1　BKBO 薄膜的制备

（1）PLD 法制备 BKBO 薄膜

PLD 是制备 BKBO 薄膜通常采用的方法之一。一般采用的激光源为 KrF 准分子激光（能量 350 mJ，波长 248 nm，脉冲持续时间 38 ns）。在 PLD 法制备 BKBO 薄膜时，聚集在靶面的激光功率密度为 1.5～3.0 J/cm^2。

Schweinfurch 和 Moonet 等在 MgO、STO、LAO 及 Al_2O_3 基片上原位制备出单相的（100）或（110）取向的 BKBO 薄膜。在将沉淀温度从 580℃增加到 620℃（PLD 沉淀气氛为 1 Torr 纯 Ar）时，MgO 基片生长的 BKBO 薄膜的 T_{c0} 从 26 K 提高到 28 K，转变宽度仅 0.3 K，薄膜在冷却至 410℃时在大气压纯氧中退火 12 min。J_c 可达到 3×10^6 A/cm^2（4 K）。

可是，为了避免钾扩散进势垒层，沉积温度应尽可能低。在（100）取向的 STO 基片上生长 BKBO 薄膜，沉积温度在 350～450℃范围。制备的薄膜 $T_{c0}=19.7$ K，转变宽度为 0.6 K，比 600℃沉积的 T_c 要低。相比铜氧化物超导体，BKBO 薄膜的物性强烈依赖于基片材料，尽管 BKBO 与（100）MgO 基片间失配度（1.4%）远小于与（100）STO（与 BKBO 的失配度为 10%）的失配度，但是直接生长在 MgO 基片上的 BKBO 薄膜的性能比采用 STO 基片的要差，电阻率大很多，如采用完全一样的制备条件，MgO 基片上 BKBO 薄膜的电阻率 ρ（30 K）比采用 STO 基片的薄膜至少大 3 倍。另一方面，采用的氧化剂对薄膜质量也非常重要，在原位制备过程中，采用 N_2O 作为氧化气体的手段，Lin 等在（100）MgO 基片上 380～510℃制备 BKBO 薄膜的 T_c（起始）和 T_{c0} 分别在 30～21 K 和 28～16 K 范围，比用纯氧中退火要好。

（2）高氧压射频溅射法制备 BKBO 薄膜

如前面提到，低温生长 BKBO 薄膜可以采用 PLD，MBE，共蒸发和溅射方法，但是为了获得高 T_c，在约 450℃氧气中后退火处理是必不可少的。而采用高氧压射频溅射方法制备 BKBO 薄膜，无需后退火处理，在多种基片上都可以获得高质量的超导薄膜。

射频溅射气氛为 4～80 Pa 的 Ar，O_2 混合气体，其中 Ar：O_2 约为 1：(40%～50%)。采用（100）STO 基片 400℃沉积的 BKBO 薄膜 $T_c=16$ K。而在（100）STO 基片上 320℃沉积的 BKBO 薄膜，氧气中后退火处理 $T_c=21$ K（转变宽度约 0.2 K）。



在高氧压下，Prieto 等在多种单晶基片上原位射频溅射沉积 BKBO 薄膜，最高 T_{c0} 约 28 K，转变宽度仅 0.3 K，ρ(300 K)/ρ (30 K) 在 1.5 ~ 2.0 之间，J_c (4.2 K) 为 10^6 A/cm^2 量级。其主要工艺如下：射频溅射采用频率为 7 MHz，沉积 BKBO 薄膜基片有 (100) STO、(100) MgO 及 (100) LAO。溅射气体为纯氧 (99.98%)，压强为 300 ~ 350 Pa，沉积温度为400 ~ 440℃，为了制备平整均匀的薄膜，最优的靶间距为25 mm，生长速率为 100 nm/h，一般薄膜厚度为 50 ~ 200 nm，溅射完成后，腔内充入 0.1 MPa 的纯氧，薄膜在 10 min 迅速冷却至室温。

(3) LPE 法制备 BKBO 薄膜

LPE 方法制备 BKBO 薄膜一般是在 240℃下生长 5 h。依照电化学对基片导电性以及基片与薄膜晶格匹配度的要求，$BaBiO_3$ 单晶基片被用于电化学法外延生长 BKBO 薄膜。基片作为阳极，两根 5 mm 直径的金属铋棒材分别作为阴极和参考电极。电化学沉积是在相对参考电极电位差 0.7 V 情况下进行的。初始时电流密度为 3 ~ 5 mA/cm^2，随后大幅减少到恒定值 0.4 ~ 1.7 mA/cm^2，具体值取决于基片和薄膜的组分。平均生长速率为 1 ~ 4 μm/h。薄膜生长初始阶段，基片平面上形成分离的晶粒，进一步生长形成邻晶的生长台阶。

采用这种 LPE 技术制备的 BKBO 薄膜均为超导膜，T_c 约为 30 K (K 含量 x 在 0.33 ~ 0.50 时)。正常态输运测量表现为金属行为的温度依赖关系。ρ (300 K) /ρ (50 K) 之比超过 5，ρ (300 K) = 1.5 ~ 1.8 mΩ·cm，在最佳阳极电流密度条件下，原位制备的厚度大于 10 μm 的 BKBO 薄膜，均为超导比例近于 100%的超导体，而厚度 1 μm 或者更薄的薄膜表面具有初始生长阶段的特征，过高的颗粒性导致超导相成分降低。

MBE 制备 BKBO 薄膜并不常见。AT&T Bell 研究组采用 MBE 在 (100) MgO 基片上制备 (100) 取向的超导性能良好的 BKBO 薄膜，沉积温度为 350℃，并在氧气中后退火处理，退火的 BKBO 薄膜超导转变宽度仅 0.5 K，T_c 在 20 ~ 25 K 之间，J_c (4.2 K) 达到 10^5 A/cm^2 量级。

2.7.2 与 BKBO 薄膜相关的隧道结

(1) BKBO/STNO (Nd 掺杂的 $SrTiO_3$)，全氧化物型 Schottky 结

BKBO 作为低能型超导晶体管基础材料有两个基本的理由：①采用 BKBO 作电极的超导隧道结有清晰的能隙结构，可作为发射极/基极结，准粒子可以注入到基极层中；②BKBO 外延薄膜生长温度较低 (400 ~ 500℃)。

BKBO/STNO 异质结构制备是在 (110) 单晶 STNO 基片上外延生长 BKBO 薄膜完成的。STNO 中 Nb 名义含量分别为 0.01%、0.05%及 0.5% (质量分数)，沉积前，基片必须用几种方法处理以提高表面质量。在丙酮、乙醇中超声清洗后，在流动 O_2 中 1 100℃退火 1 h。退火后的基片转入沉积 BKBO 薄膜的真空腔室，并在 3×10^{-3} Pa 氧压下 550℃热处理 40 min，以减少表面吸收的污染物。基片处理后，冷却至 400℃，采用射频溅射方法外延生长 BKBO 薄膜。随后在 BKBO 薄膜上沉积 100 nm 厚度的 Au 膜。利用传统的光刻和离子刻蚀制备出平面结区。铝线用超声压焊在 STNO 基片上获得良好的欧姆接触便于测量。

BKBO 薄膜的生长及物性强烈依赖于基片表面特性。图 13.5-49 给出了 BKBO/STNO (0.5%质量分数) 结在室温下的电流密度 - 电压的半对数 (lg$J$ ~ V) 曲线，对于使用即时抛光基片制备的结，lg$J$ ~ V 特性对不同样品间差异很大，并表现出近欧姆行为。而对于使用经过氧气中退火热处理及热清洁处理后的基片制备的结，所有的 I ~ V 曲线都落在同一曲线附近，只有大面积结 (1 mm × 1.2 mm) 样品除外。

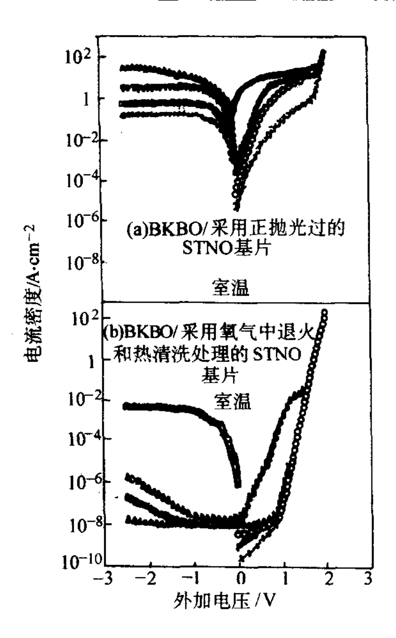


图 13.5-49 BKBO/STNO (0.5%Nb) Schottky 结在室温下的 lg$J$ ~ V 曲线。(a) 采用正抛光过的 STNO 基片；(b) 采用氧气中退火和热清洗处理的 STNO 基片。结区尺寸为 0.2×0.2 (○)，0.3×0.3 (×)，0.5×0.5 (△)，1.0×1.2 (□)

对上述样品进行了室温下的电容-电压测量，测量频率为 100 Hz，采用 15 mV 均方根检测信号。BKBO/STNO ($SrTiO_3$ 中掺杂 0.01%质量分数的 Nb) 结果显示，外加电压 V_a 对 $1/C^2$ 的线性关系。这是标准的 Schottky 理论所预言的。以 $1/C^2$ ~ V_a 曲线的截距估计的扩散势为 1.73 V。计算的耗尽区的施主浓度 N_D 为 4.3×10^{17}/cm^3。但对于 BKBO/STNO (0.05%和 0.5%质量分数的铌) 结，$1/C^2$ - V_a 却表现出非线性特征。这种反常的 $1/C^2$ - V_a 特性可能归因于施主浓度或电容率随厚度的分布，可以用考虑电场依赖的电容率和界面层存在的模型给予解释。而对于重掺杂的 STNO 基片的结，室温下电容率被内建电场 (大于 100 V/cm) 所削弱。

(2) BKBO/LSCO 超导结

由不同高温超导体构成的隧道结的研究是一项很有意义的课题。BKBO 在研究超导结方面更具有其独特的优点。BKBO 薄膜和其他高温超导体构成的超导结，不仅具有器件应用前景，而且还可用来对其他未知的超导体的本征特性进行研究。

BKBO/LSCO 结的制备采用 MBE 方法在 LSCO 薄膜上制备 BKBO 薄膜，而 LSCO 薄膜是用偏轴射频磁控溅射方法在多种基片上生长的。基片包括 (100) STO、(110) STO、(100) SLAO。在生长 LSCO 薄膜过程中，溅射气氛为 10 mTorr O_2 和 70 mTorr Ar 的混合气体，基片温度为 650℃。生长完成后，LSCO 薄膜在 1 atm O_2 气氛中经超过 1.5 h 缓慢冷却至室温，在用 MBE 沉积 BKBO 前，LSCO 薄膜在 305℃暴露在氧等离子体气氛中处理 30 min。

在 BKBO 生长完成后，多层膜用传统光刻技术制备成结。Ar 离子刻蚀出 BKBO/LSCO 条带并决定结区的面积，随后蒸镀 SiO_2 层防止条带边缘区短路。采用蒸发或者磁控溅射方法在顶层及底层镀上 Ag 电极，再用 Lift - off 方法刻蚀成预定形状。

图 13.5-50 是 4.2 K 下对在 (110) STO 上制备的 BKBO/LSCO 隧道结的电导—电压测量结果，显示了能隙区内低电导和零偏压陡峭的准粒子峰，以及能隙区以外线性增加的电导行为。同时也显示这个能隙结构及线性背景源于典型的 BKBO - 天然势垒 - 金属隧道结，和 LSCO 的能隙无关。



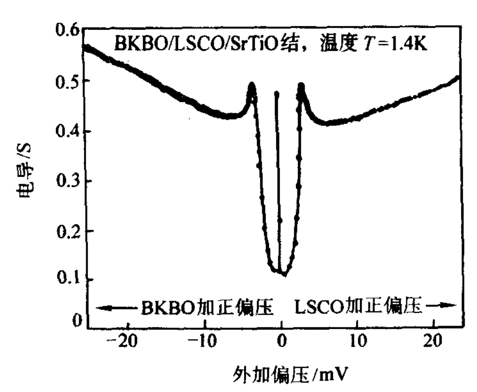


图 13.5-50 对于一个在（110）STO 基片上制备出的 60 μm×60 μm 的 BKBO/LSCO 结，在 1.4 K 测量的电导-偏压特性。注意到在相应于超流被截断出现的零偏压电导峰

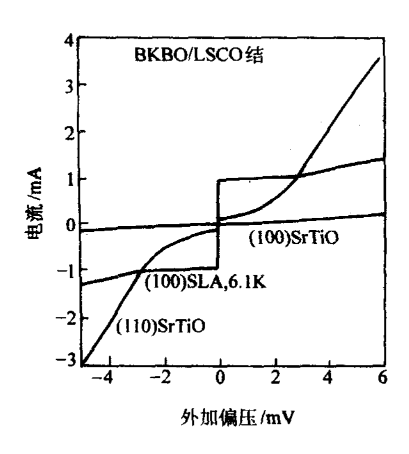


图 13.5-51 对于生长在（110）STO，（100）STO 以及（100）$SrLaAlO_4$ 基片上的 BKBO/LSCO 结测量的电导-偏压特性

图 13.5-51 显示，在（100）SLA 基片上制备的 BKBO/LSCO 结的特性与上述（110）STO 基片上的结定性地类似。主要区别是 SLA 基片上的结的临界电流要大近 10 倍，在图 13.5-52 中，给出了 Ⅰ—$V^{3/2}$ 曲线，对该结的数据拟合表明在正偏压和负偏压条件下，Ⅰ（V）幂律拟合结果给出的指数分别为 1.47 和 1.53。

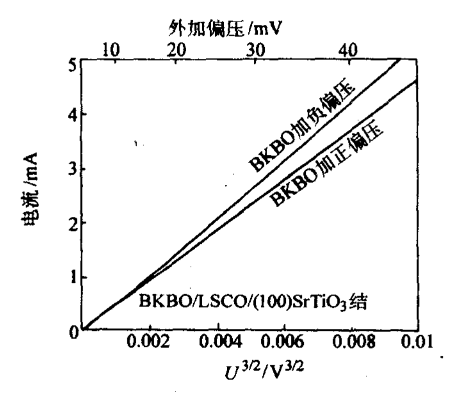


图 13.5-52 对于生长在（100）STO 基片上的 BKBO/LSCO 结的电流-（电压）$^{3/2}$ 曲线

2.8 C_{60}相关薄膜

2.8.1 薄膜制备

在 1991 年发现了掺 K 的 C_{60}（富勒烯）的超导电性，从此，对富勒烯的研究受到广泛重视。

这类材料一般是采用传统的蒸发方法制备的，即使 C_{60} 薄膜处于被掺金属元素的蒸汽气氛中。例如，先在（1～2）$\times 10^{-2}$ Pa，基片温度 135℃沉积 C_{60} 薄膜，C_{60} 源的蒸发温度为 450℃。掺杂在一支玻璃管中进行，真空度为 1.2×10^{-2} Pa。掺杂过程中实时测量薄膜电阻，当 C_{60} 薄膜电阻达到最小值并且开始升高时，立即停止掺杂过程。如果被掺杂金属的蒸发温度过低或者 C_{60} 薄膜的温度过高都会导致掺杂时间变长。早期试验中，玻璃掺杂管置于竖炉中，要求很长的处理时间。Wang 等采用水平的管状炉，玻璃掺杂管也水平放置，保持 C_{60} 薄膜与管炉距离 3.5 cm，与钾源距离 8 cm。钾的最佳加热温度为 160℃。在此工艺下，C_{60} 薄膜的温度为 45℃。

2.8.2 掺杂的 C_{60} 薄膜的超导电性

无论是颗粒膜还是结晶膜，这类超导体有着不同于其他超导体的特征。研究表明碱金属掺杂的 C_{60} 面心立方相 $A_xB_{3-x}C_{60}$会出现超导电性，其中 K_xC_{60} 的超导转变温度达到 19.3 K。在其他富勒烯超导体家族中，如碱土金属掺杂的 C_{60} 中，超导电性发生在简立方的 Ca_2C_{60}，超导转变温度为 8.4 K，在体心立方的 Sr_6C_{60} 和 Ba_6C_{60} 中，超导转变温度约为 7 K。而 C_{60} 和稀土元素 Yb、Sm 及 Eu 嵌入富勒烯中生成 $RE_{2.75}C_{60}$ 也具有超导电性，T_c 约 6 K。

（1）正常态性质

用碱土金属掺杂 C_{60} 会极大地降低其电阻率。即从未掺杂 C_{60} 的 10^8～10^{10} Ω·cm 高电阻率降低到 A_xC_{60} 的类似金属行为。因为掺杂导致了向 C_{60} 分子的电荷转移，极大增加了 C_{60} 分子间 π-π 键的重叠，从而增强其电导性。当 $x=3$ 时，A_xC_{60} 电阻率最小，达到了所谓高电阻率金属的水平，高电阻的原因是相邻 C_{60}^{3-} 离子的电子波函数交叠相对较弱，以及在相邻的 C_{60}^{3-} 离子排列方向上的缺面无序。

（2）磁性质

对 AxC_{60} 的磁化强度测量显示，零场冷却磁化表明磁通不能进入超导样品之中，而场冷磁化表明磁通从超导样品中排出，在固定温度的磁化率与磁场的关系表现出强的回滞。这是磁通线进入富勒烯超导体的有力证据。由于富勒烯超导体的三维特性，磁通线应排列成 Abrikosov 磁通点阵。磁通由钉扎中心钉扎，富勒烯中钉扎非常强。

（3）电输运性质

测量表明 K_3C_{60} 薄膜在室温下的纵向电阻率为 2.5 mΩ·cm，接近金属–绝缘体转变的电阻率值，而 Hall 系数非常小，这和半填充导带的预言一致。在 220 K 附近 Hall 系数改变符号，其道理是，在半填充状态时，空穴和电子同时存在。这类电阻行为可以解释为薄膜的颗粒性，而这种颗粒性在 T_c 以下则导致零维超导电性，其尺寸约为 7 nm，测量得到了非常大的上临界磁场，约 47 T，以及小的 Ginzburg-Laudau 相干长度，约 2.6 nm。由高的上临界磁场也可知这种材料的相干长度很小，可以与铜氧化物高温超导体相比较。

关于富勒烯超导体，还有一些有待解决的问题，特别是高分子聚合物 AC_{60} 超导电性的研究，是非常具有科学意义的。

2.9 电子型高温超导体薄膜

早在 J.G.Bednorz 和 K.A.Mülle 发现第一个铜氧化物高温超导体 La-Ba-Cu-O 体系后不久，日本的 Y.Tokura 就合成了 T′–214 相单层电子型超导体 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$（NCCO）。长期以来，由于超导临界温度偏低以及样品制备相对困难，电子型高温超导体缺乏像空穴型超导体那样系统而深入的研究，没有得到应有的重视。近年来随着样品质量的提高，以及在



高温超导机理研究上与空穴型的互补性，电子型超导体才逐渐得到人们的重视，成为目前超导基础研究的一个活跃领域。

由于电子型超导体 T_c 较低，都在液氮温区以下，应用前景方面显然不如 YBCO、TBCCO 等高 T_c 空穴型材料，加之制备工艺相对复杂和制备参数的敏感性和临界性，所以国际上对电子型薄膜的研究不多。$La_{2-x}Ce_xCuO_4$（LCCO）则更是新合成的电子型超导材料，国际上研究还不多，LCCO 相和 NCCO 和 $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$（PCCO）相比，有它独特的优点，T_c 高出很多（接近 30 K），相对 Nd^{3+} 和 Pr^{3+} 离子而言，LCCO 体系则不存在稀土元素的磁矩这些问题，是研究电子型超导铜氧面性质的理想材料。总的来说，电子型超导体材料的单晶制备都比较困难，生长薄膜（尽管也不容易）是对其进行深入研究和发展可能的应用的一个极为重要的方面。

2.9.1　$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$（NCCO）薄膜制备

在 1989 年，NCCO 发现后不久，首先由 H. Adachi 利用射频磁控溅射的方法，得到了 T_{c0} = 22 K 的 NCCO 薄膜。为了弥补溅射过程造成 Cu 元素的缺损，制备靶材过程中添加了相对化学配比 50% 过量的氧化铜。采用（100）STO 基片，沉积温度为 600℃。原位生长的薄膜为多晶，并不超导，还需要高温后退火处理。先在空气中 1 100℃高温处理，以获得良好的结晶性，得到的是 c 取向的高度织构的薄膜。然后在高真空中 800～900℃进行还原处理，以移去薄膜中多余的顶角氧，才出现超导电性，但是这样的生长过程使得 NCCO 薄膜的结构和表面质量都不够好。

1990 年，T. Terashima 等采用活性反应蒸发法（activated reactive evaporation）在（100）STO 基片上制备 Nd-Ce-Cu-O 薄膜，分别用钨丝加热 Nd、Cu、Ce 金属靶，基片温度为 800℃，氧分压为 1 300～800 Pa，气流直接吹向基片。沉积完成后，中止氧气流，缓冷至室温。典型的沉积速率为 1.5×10^{-10} m/s。T_{c0} = 12.5 K。

最早采用 PLD 法制备 NCCO 薄膜的是 A. Gupta 等，采用 STO 基片，约 20 Pa 氧气氛中，沉积温度为 780℃，随后在 500～600℃真空退火几小时或者在原沉积温度原位退火 45 min。对于最佳掺杂的 $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ 薄膜，T_{conset} = 21 K，T_{c0} = 20 K，临界电流密度 J_c（5.5 K，零场）达到 2×10^6 A/cm²。

1992 年，A. Kussmaul 等首次提出以 N_2O 作为沉积气氛，N_2O 具有较小化学活性（其离解能约 1.67 eV），稳定性好，沉积过程中，在激光羽辉和高温的激发下可以产生足够的原子氧能满足薄膜成相的要求，退火时 N_2O 作为惰性气氛，使得薄膜的氧含量保持适当的水平。由于重复性好，从此以后，该方法成为 PLD 法制备 NCCO 薄膜的首选方案被广泛使用，同时还被用来制备其他电子型超导体如 PCCO 薄膜。

美国的 X. X. Xi 研究小组进行了一系列有关 PLD 方法制备 NCCO 薄膜的工作。采用 N_2O 作为溅射气氛，比较了 $LaAlO_3$、$NdGaO_3$、$SrTiO_3$ 以及 YSZ 等多种基片，发现 YSZ 最适合用于制备 NCCO 薄膜。图 13.5-53 为生长在 STO 和 YSZ 基片上 NCCO 薄膜的 x 射线 $\theta\sim2\theta$ 以及 ϕ 扫描的结果。图中 $CeNdO_{3.5}$（CNO）为 NCCO 生长过程中伴生物，目前所有生长的超导 NCCO 薄膜都不可避免出现少量这种杂相，但是不影响超导电性，T_{c0} 都能稳定在 22 K 以上，J_c（4.2 K，零场）都大于 10^5 A/cm²。

此外，利用 N_2O 同时具有氧化性和还原性的优点，他们还原位制备出 NCCO/YBCO 超导异质结，在较高 N_2O 分压的气氛中退火，使得电子型的 NCCO 层和空穴型的 YBCO 层都显示超导电性（图 13.5-54），并且以此为基础制备出了 Josephson 器件。

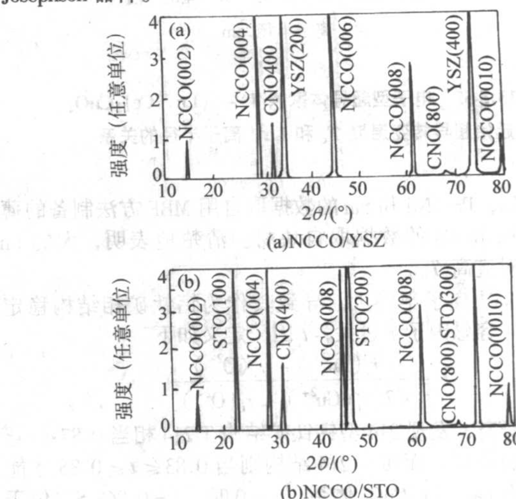
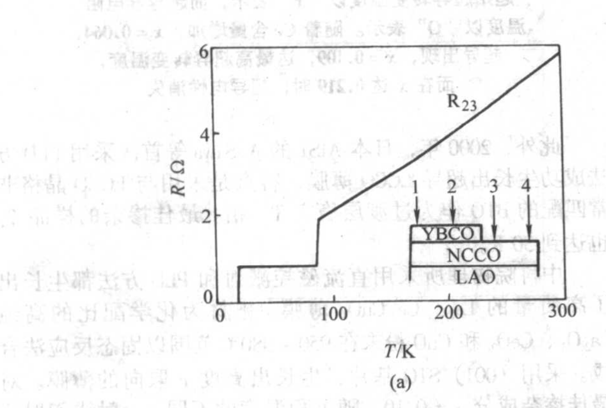


图 13.5-53　生长在 STO 和 YSZ 基片上 NCCO 薄膜的 $\theta\sim2\theta$ x-射线衍射图，薄膜的厚度为 4 00 nm



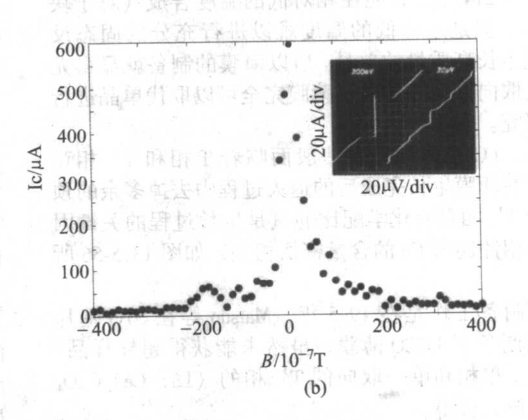


图 13.5-54　(a) 通过 NCCO/YBCO 双层膜界面的电阻温度曲线，样品的测量构型如内中插图；(b) 基于 NCCO/YBCO 异质结的 Josephson 器件的临界电流随外加磁场的变化，测量温度为 4.2 K 内插图为该器件在施加 14.3 GHz 的微波辐照前后的 $I\sim U$ 特性对比，可以很清楚的观察到 Shapiro 台阶



2.9.2 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$（LCCO）薄膜的制备

常见的 T′-214 相电子型超导体，T_c 随 Ln^{3+} 半径增大而升高（如图 13.5-55）。La^{3+} 是唯一比 Ce^{4+} 半径大的镧系离子，这是 LCCO 相比 NCCO 和 PCCO 所具有的独特优点，T_c 高达 30 K，同时最佳掺杂的 Ce 含量为 x:0.10，不同于 T′-$Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$ 体系中其他成员（$x\sim0.15$）。特别值得指出的是，相对 Nd^{3+} 和 Pr^{3+} 离子而言，LCCO 体系不存在稀土元素的磁矩问题，是研究电子型超导铜氧面性质的理想材料。

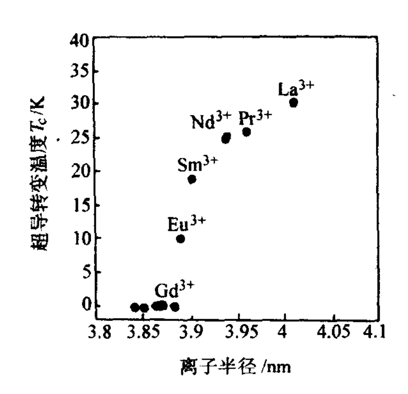


图 13.5-55 电子型超导体家族 T′-（Ln，Ce）$_2$CuO$_4$ 起始超导转变温度 T_c 和 Ln^{3+} 离子半径的关系

Ln = La，Pr，Nd 和 Sm 的数据取自用 MBE 方法制备的薄膜，Ln = Eu 和 Ga 的数据取自块材。清楚地表明，大的 Ln 离子半径对应高 T_c。

由于 La^{3+} 离子半径大，导致其作为钙钛矿相结构稳定性的判据 - 容忍因子 t 过大，t 因子定义如下

$$t=\frac{r_i(Ln^{3+})+r_i(O^{2-})}{\sqrt{2}[r_i(Cu^{2+})+r_i(O^{2-})]}$$

通过研究，发现 214 型钙钛矿结构 T-214 相当 $0.87\leqslant t\leqslant 0.99$ 时是稳定的，而 T′-214 结构则当 $0.83\leqslant t\leqslant0.86$ 才能稳定。对于 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ 体系，$x=0$ 时，$t=0.8685$，位于 T/T′相界处。再考虑到离子性的 La—O 键的热胀系数要比共价性的 Cu—O 键大，这导致了 t 因子将随温度升高而增加。因此超导的 T′-214 相，只能在相对低的温度合成（对于块材，约 600℃），但是这样低的温度难以进行充分的固态反应，更不用说生长高质量的单晶。所以薄膜的制备就显得尤为重要，而且取向性良好的外延薄膜完全可以取代单晶进行物理性能的研究。

由上可知，LCCO 薄膜制备一般面临着 T 相和 T′ 相竞争的问题。要在薄膜生长完成后的退火过程中去掉多余的顶点氧而又保持 T′ 相具有化学配比的氧是生长过程的关键因素。薄膜的单相性还与 Ce 的含量密切相关，如图 13.5-56 所示。

最早薄膜制备工作是在 1995 年，Matsuo 等在 STO 基片上用 PLD 方法制备了 LCCO 薄膜，虽然未能获得超导样品，但是至少说明了单相和单一取向的 T′ 相的（La，Ce）$_2$CuO$_4$ 可以通过薄膜形式获得。

至目前为止，生长 LCCO 薄膜比较成功的是 NTT 基础研究室 M.Naito 研究组。最近几年来，国际一流期刊上关于 LCCO 薄膜的文章，其样品几乎全部来自 NTT 的。他们采用分子束外延法生长 LCCO 薄膜。以多电子枪蒸发作金属源，和原子束通量实现精确的化学配比。射频激活的原子氧作为氧化源进行薄膜生长过程中的氧化。生长速率为 15 nm/min 左右，这由反射高能电子衍射（RHEED）的振荡来确定。典型的薄膜厚度约为 100 nm。生长温度为 600～660℃。薄膜生长完成后，在 600℃，氧分压约 1×10^{-6} Pa 的真空环境中退火处理 10 min，以去除多余的顶角氧。上述方法生长的最佳掺杂的 LCCO 薄膜的 T_c 达到 30 K。MBE 生长 T′-214 相的 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ 薄膜相对 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 或者 $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ 薄膜而言其工艺几乎相同，只是相对后两者的生长温度要低。

图 13.5-57 示出用 MBE 方法生长的 LCCO 薄膜的 T_c 随 Ce 含量变化的电子相图。

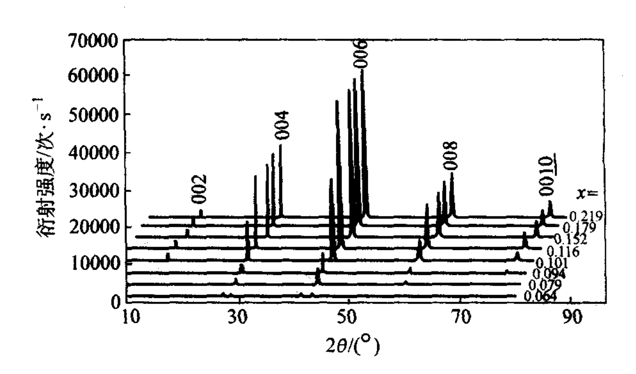


图 13.5-56 不同 Ce 含量的 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ 薄膜的 x 射线衍射图。对于 $x=0.064$ 和 $x=0.079$ 的薄膜，可见 T 相和 T′相结构共存，$x\geqslant0.094$ 的薄膜都为单相 T′相。清楚地看到一种倾向，即 Ce 含量增加，X 射线衍射强度增强

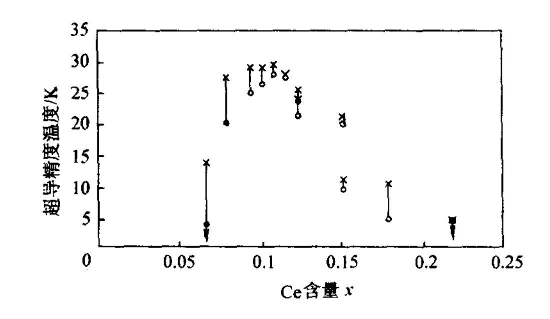


图 13.5-57 LCCO 薄膜的 T_c 对 Ce 含量 x 的依赖关系，起始超导转变温度以“x”表示，而超导零电阻温度以“O”表示。随着 Ce 含量增加，$x=0.064$，超导出现，$x=0.109$，达最高超导转变温度，而在 x 达 0.219 时，超导电性消失

此外，2000 年，日本 AIST 的 A.Sawa 等首次采用 PLD 方法成功生长出超导 LCCO 薄膜，特点是采用与 LCCO 晶格非常匹配的 BTO 作为过渡层稳定 T′ 相。最佳掺杂的样品 T_c 也达到 30 K。

中科院物理所采用直流磁控溅射和 PLD 方法都生长出了高质量的 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ 薄膜，靶材为化学配比的高纯 La_2O_3、CeO_2 和 CuO 粉末在 950～980℃范围以固态反应法合成。采用（001）STO 基片，生长出高度 c 取向的薄膜。对最佳掺杂成分 $x=0.10$，随沉积温度的不同，x 射线衍射清晰显示了 T 相和 T′相的演变情况（图 13.5-58），获得单相 T′-214 的最佳沉积温度为 700℃。不同 Ce 掺杂浓度的薄膜的 Cu-O 面内电阻率见图 13.5-59，其中最佳掺杂的样品 T_{c0} 达到27 K。采用斜切的（110）STO 基片生长出（103）取向的 LCCO 薄膜，用以研究 LCCO 中 c 轴方向的输运性质。



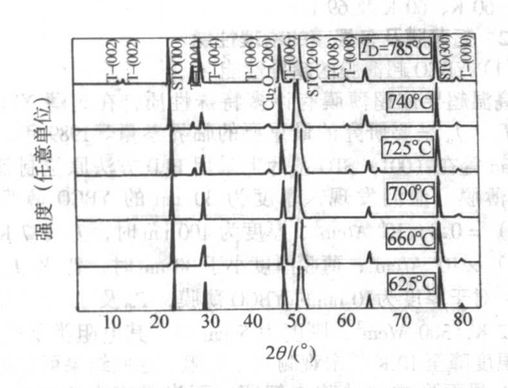


图 13.5-58 不同沉积温度生长的的 $La_{1.9}Ce_{0.1}CuO_4$（$x=0.10$）薄膜的 x 射线衍射图，从下至上，其生长温度分别为 625℃、660℃、700℃、725℃、740℃和 785℃

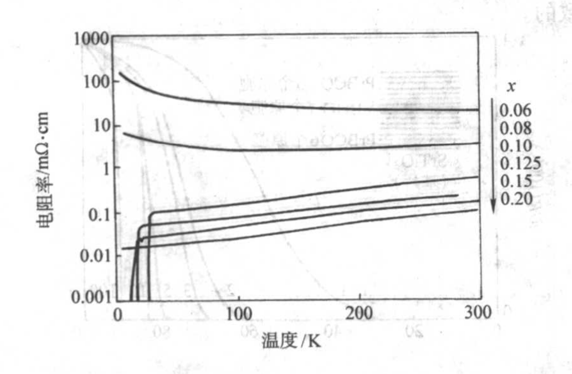


图 13.5-59 不同 Ce 掺杂浓度的 LCCO 薄膜 Cu-O 面内电阻率随温度变化关系

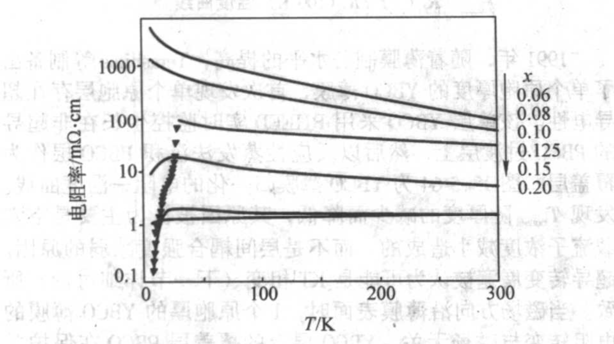


图 13.5-60 不同 Ce 掺杂浓度的 LCCO 薄膜 c 轴方向电阻率随温度变化关系

对不同 Ce 掺杂浓度的 LCCO 薄膜的研究发现。在 Cu-O 面内的电导，除了欠掺杂样品外，均表现出金属性行为。其 $R\sim T$ 曲线可以用修正的二维费米液体模型拟合。欠掺杂样品（Ce 约为 0.08）高温区表现出弱金属性行为，而低温端显示出强的半导体性行为。沿 c 轴的电导，除了极高掺杂样品外，均表现出半导体行为。显示出 LCCO 中铜氧面间耦合很弱，呈现出很强的二维性质，如图 13.5-60 所示。

此外，采用 PLD 方法还成功制备了电子型的 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ 超导体和超大磁电阻（CMR）材料（La，Ca）MnO_3（LCMO）及（La，Sr）MnO_3（LSMO）组成的异质结，以研究 LCCO 的超导对称性。

在用脉冲激光沉积制备 LCCO/LSMO（或 LCMO）中，所用基片为 $SrTiO_3$（STO），X 射线衍射和透射电镜分析，表明异质结是 c 轴取向外延生长（图 13.5-61）。LCCO 层的超导转变温度 T_{c0} 为 18.5 K，LCMO 层的金属-绝缘体转变温度为 195 K。这种较低的 T_c 不是 LCCO/LCMO 异质结的质量造成的，而是 LCCO 和 LCMO 界面之间，自旋电子注入和邻近效应导致的结果。测量得到这种异质结的界面微分电导，显示出 LCCO 的能隙为 4.2 meV。由于是纯 c 轴取向的 LCCO 层，没有观测到零偏压电导峰（图 13.5-62）。同时研究了磁场对微分电导的影响，其背景电导随磁场的增加归结于 LCMO 层的磁电阻效应。

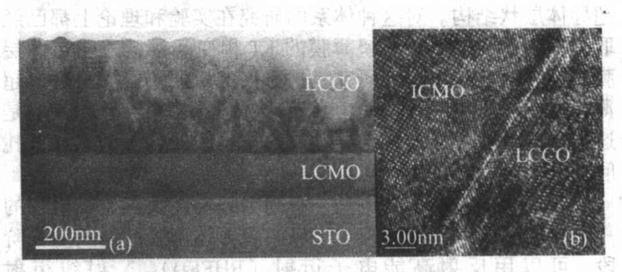


图 13.5-61 LCCO/LCMO 异质结的透射电镜图（a）和高分辨电镜图；（b），显示清晰的界面结构

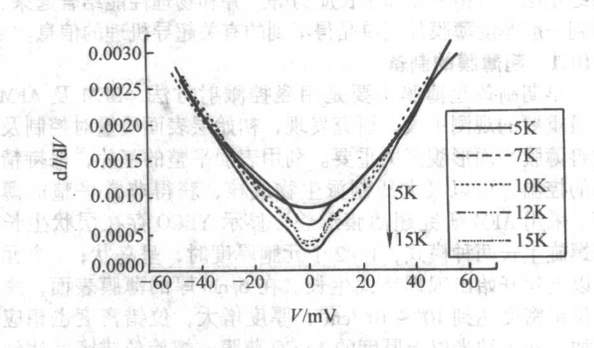


图 13.5-62 LCCO/LCMO 异质结界面微分电导插图是拟合的 LCCO 的能隙

此外，还采用 PLD 方法在 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ 和 LSMO（或 LCMO）层中加入铁电材料（Ba，Sr）TO_3 层组成的所谓"p-i-n"结，用来研究界面电导以及 p 型和 n 型的两种载流子在界面的相互作用的整流效应。在正负电压为 2 V 时，整流效应达到 1 000 倍以上（图 13.5-63）。

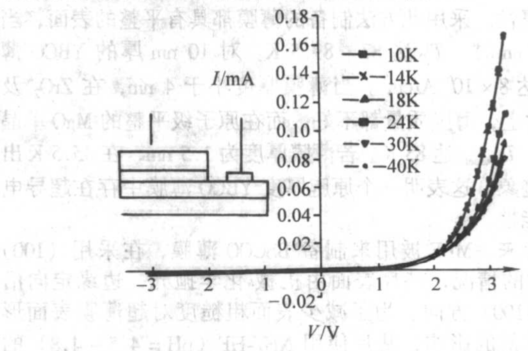


图 13.5-63 LCCO/BST/LSMO 构成的 p-i-n 型结的 $I\sim V$ 曲线

2.10 超薄膜和多层膜

为了更好地揭示高温超导各向异性的性质，认识铜氧面及其之间的耦合在决定高温超导电性中的地位和作用，在高温超导发现的早期，国际上一些研究组就制备和研究了以 YBCO 材料为主的超薄膜及多层膜，至今无论在样品质量和研究水平上都取得重要进展。



高温超导体材料均为层状结构，其中 CuO_2 面通常被认为是导电和超导的主体，铜氧面之间存在弱的耦合，因此高温超导体表现出准二维或者准三维的物理特性，但是对体材料和通常薄膜的测量研究只是体材料的信息，单个铜氧面及其相互耦合在高温超导中的作用仍不明确。超薄膜可以将厚度控制在一个至数个元胞的水平，直接提供了 CuO_2 面在超导体中作用的信息。这方面的研究基本以 YBCO 超薄膜为主，如采取在超薄 YBCO 层之间插入单个晶胞或几个晶胞厚度的绝缘层材料的构型，即三明治或多层膜结构，模仿高温超导体层状结构。对这种体系的研究在实验和理论上都已经取得一定的预期结果。超薄膜的 KT 相变问题，三明治多层膜的超导邻近效应等的研究是这方面的重要课题。另外，超薄膜及多层膜也是磁通动力学研究的理想材料，感兴趣的是这种类型材料中强的各向异性磁通格子和所涉及的本征钉扎问题。

超薄膜生长的研究也是了解高温超导体薄膜生长机理的一个重要课题。超薄膜相当于高温超导体薄膜的初期生长阶段，可以用反射高能电子衍射（RHEED）、X 射线衍射（XRD）、扫描隧道显微镜（STM）和原子力显微镜（AFM）等手段对超薄膜进行充分的形貌和结构分析，以实现如何控制终止层、位错密度和生长应力等。并和物理性能结合起来，得到一般厚度薄膜甚至单晶得不到的有关超导机理的信息。

2.10.1 超薄膜的制备

早期制备超薄膜主要是用磁控溅射方法，SEM 及 AFM 是最重要的观测手段。研究发现，初始层表面质量对控制及改善薄膜表面形貌至关重要。利用表面平整的基片，保持精细的控温，可以极大压制派生物成核，获得非常平整的薄膜。采用 AFM 研究超薄膜形貌，显示 YBCO 存在层状生长和螺旋生长两种模式，1～2个元胞厚度时，呈岛状；2个元胞以上就开始出现螺旋式生长。在 6 nm 厚的薄膜表面，螺旋位错密度达到 $10^6\sim10^7/cm^2$，厚度增大，位错密度也相应增加。几十纳米以上厚度的 YBCO 薄膜，螺旋位错密度达到 $10^9/cm^2$，见图 13.5-12，图 13.5-13 和图 13.5-14。

1990 年，Gao 等采用偏轴射频磁控溅射的方法制备出高质量 c 取向 YBCO 超薄膜，在溅射真空系统中，基片加热器处于偏轴位置，这样可以在扩散溅射过程中控制极低的沉积速率；另一方面可以避免反溅射，获得良好的化学计量比的生长。这里的重要的改进之一是在与靶轴线呈 45°处安装反射平板，可以使粒子源更好的定向，从而提高薄膜生长质量及可重复性。采用此方法制备的薄膜都具有平整的表面，当厚度为7 nm时，T_{c0} 达 87～89.5 K。对 10 nm 厚的 YBCO 薄膜，J_c 达 8×10^6 A/cm²。当薄膜厚度小于 4 nm，在 ZrO_2 及 STO 基片上，薄膜质量都不好，而在原子级平整的 MgO 单晶基片上，$T_{c(onset)}$ 达 85 K。若薄膜厚度为 1.5 nm，在 45.5 K 出现超导迹象。这表明一个原胞厚度 YBCO 薄膜中存在超导电性的可能性。

近年来，MBE 被用来制备 BSCCO 薄膜，在采用（100）STO 基片的情况，基片表面由机械-化学抛光，边缘定向沿着 STO（100）方向。为了减少表面粗糙度对超薄膜表面形貌及电性能的影响，基片使用 NH_4-HF（pH = 4.5～4.8）的溶液进行化学抛光，AFM 观测确认，经过此方法处理后表面出现 100～200 nm 宽的原子级平整的台阶，台阶高约 0.4 nm，近似为 STO 单胞尺度。用 MBE 先生长出 10 个半原胞厚度的 Bi-2201 作为过渡层，接着再沉积 m 个半原胞厚度的 Bi-2212 超薄膜（m = 1、2、3、4、6），其上不需要再沉积覆盖层。薄膜生长时，基片温度保持在 760℃，沉积完成后降温，通入臭氧作为氧化气氛直至温度低于 500℃，对于 m = 2、3、4、6，Bi-2212 超薄膜的超导转变温度分别可达 24 K、60 K、60 K 及 69 K。

2.10.2 超薄膜及多层膜的物理性能

（1）YBCO 超薄膜的超导性能

高温超导体超薄膜有许多特殊性质，在超薄 YBCO 膜中，T_c、J_c 是要研究的最重要的临界参量。1989 年，Vencatensan 等在（001）STO 基片上采用 PLD 方法原位制备 YBCO 超薄膜，他们发现，厚度为 30 nm 的 YBCO 薄膜，J_c（77 K）$=0.8\times10^6$ A/cm²、厚度为 100 nm 时，J_c（77 K）$=(4\sim5)\times10^6$ A/cm²；薄膜厚度小于 30 nm 时，T_c 及 J_c 迅速降低；对于厚度为10 nm的 YBCO 薄膜，T_{c0} 及 J_c（77 K）分别为82 K，300 A/cm²，厚度为 5 nm 时，其电阻类似金属行为，温度降至 10 K 仍未观测到零电阻。这些结果可以用 YBCO/STO 界面形成的缺陷来解释；而当厚度大于 10 nm 后，缺陷密度迅速减小，超导电性逐步恢复。采用离子通道测量及截面透射电子显微技术对缺陷的研究，显示 YBCO 薄膜超导性质类似本征二维性，这与其晶体中 c 方向相干长度短是一致的。

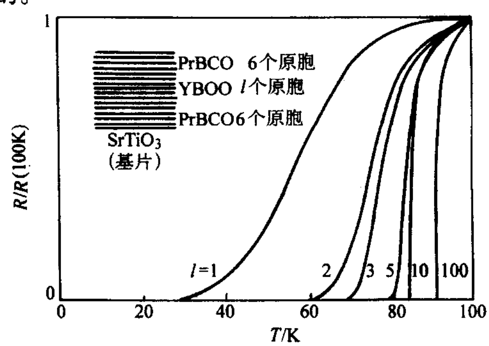


图 13.5-64 对于 PBCO（6个原胞厚度）/YBCO（l 个原胞厚度，l = 1，2，3，5，10）/PBCO（6个原胞厚度）/$SrTiO_3$ 三层膜以及另外 100 nm 单层 YBCO 膜的归一化的电阻 $R(T)/R(100\ K)$ 温度曲线

1991 年，随着薄膜制备水平的提高，Terashima 等制备出了单个原胞厚度的 YBCO 薄膜，首次发现单个原胞层存在超导电性。该单层 YBCO 采用 RHEED 实时监控生长在非超导的 PBCO 过渡层上，然后以反应性蒸发法沉积 PBCO 层作为覆盖层。图 13.5-64 为 YBCO 薄膜归一化的电阻—温度曲线。发现 T_{consst} 随厚度的减少而降低，其原因被认为主要是空穴载流子浓度减小造成的，而不是层间耦合强度减弱的原因。超导转变展宽被认为可能是 KT 相变（下一节详细讨论）所致。当磁场方向沿薄膜表面时，1 个原胞厚的 YBCO 薄膜的电阻转变与磁场无关。YBCO 层上的覆盖层 PBCO 在保护并提供空穴方面起了重要作用，导致了超导电性的出现。

利用 PLD 技术，以 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$（PCBCO）作为过渡层及覆盖层生长单原胞的 YBCO 层，发现 PCBCO 层能大大增强 YBCO 层的超导电性，使单元胞 YBCO 层的零电阻温度 T_{c0} 达到约 45 K）。PCBCO 提高 T_c 的作用归结于超薄 YBCO 层内载流子密度和 YBCO/PCBCO 界面弱连纽结区内正常态相干长度的增加。STM 及 STEM 研究表明这些纽结来自于过渡层生长界面单的原胞台阶。增加的载流子密度减弱了超导序参量在弱联区受到的干扰，增强了整个样品宏观相位相干性。Sun 等人也生长出 c 取向的 2 个单胞厚度的 YBCO 薄膜，在超导转变区，KT 相变模型及涨落增强电导理论可以用于拟合电阻转变的 $R\sim T$ 行为。而在正常区，YBCO 超薄膜仍然遵循本征的电阻温度线性关系。

对于 YBCO 超薄膜中 T_c 的压制，Cieplak 等通过对 YPBCO/YBCO/YPBCO 体系中 YBCO 的电输运测量进行研究。结



果表明在 YBCO 薄膜内部至界面区域存在一个转变。在超薄 YBCO 层中，T_{c0}的压制与界面区附近 YBCO-表层的电导受到压制有关，即 T_{c0}的变化与界面层的存在（主要是层间的电荷转移）紧密相关。界面处导电性降低主要归结于界面状态如电荷转移及结构的不完整性。相反地，除了与界面相关的某些特性外，YBCO 的本征物理性质随着膜的厚度减少至单胞层的过程中并没有发生显著变化。

(2) YBCO 超薄膜中的 KT 相变

KT 相变的研究对于 YBCO 和其他高温超导体超薄膜非常重要。1992 年，Qiu 等在 YBCO/PBCO 超晶格中研究了 KT 相变问题。KT 相变理论预言的热激活的涡旋-反涡旋束缚对行为被实验观测到。在相变温度 T_{KT}以上，电阻与温度平方根的倒数呈指数关系；T_{KT}以下时，$I\sim V$ 曲线在小电流极限遵从幂率关系，在 T_{KT}附近观察到指数 πk_R 从 2 到 0 的普适跃变。这些都与 KT 相变理论的预言相一致。KT 相变主要的参量 $\tau_{KT}=(T_{c0}-T_{KT})/T_{KT}$显示超晶格体系中的二维性增强。KT 相变是 2D 超导电性的一个重要判据。

Matsuda 等基于 KT 相变理论对原胞层数 N 从 1～10 的 YBCO 超薄膜的电阻转变进行了仔细研究。$N=1$ 时，$T_{c0}=30$ K，T_c 随着 N 增加而迅速增大。为解释这些实验结果，他们讨论了层状结构薄膜中涡旋的拓扑激发。那就是‘涡旋－串对’，即穿过所有 N 层原胞的涡旋和反涡旋都成对地束缚着，显示的是薄膜中重要的拓扑激发。这些涡旋串对的离解导致层状结构薄膜中的 KT 电阻转变。所观测到的 T_c 随 N 的依赖关系可以在 KT 理论框架下用 2D 投影的载流子密度 n 的变化定量地予以解释。图 13.5-65、图 13.5-66 给出了铜氧层薄层电阻和 KT 相变温度与层数的关系。实验结果表明：在 $N=1$，$T_c=30$ K 时，KT 相变是 YBCO 单层铜氧导电层的本征性质，对早期将体材料 YBCO 的 $T_c=90$ K 归结于 KT 相变的解释提出质疑。

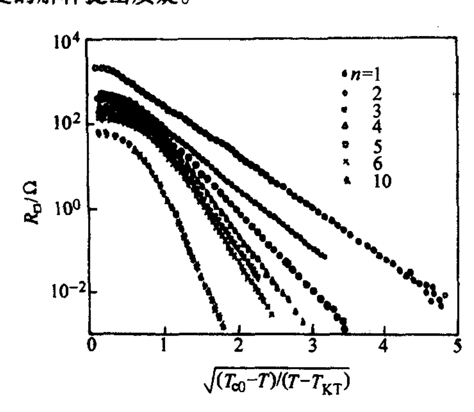


图 13.5-65 n（$n=1\sim6$ 和 10）个原胞厚度的 YBCO 超薄层（片）电阻 $R_\square$的温度依赖关系，$\lg R_\square\sim[(T_{c0}-T)/(T-T_{KT})]^{-1/2}$，这里对于 $n=1$，2，3，4，5，6 和 10 的样品的 T_{KT}分别为 30.1，58.0，63.8，72.4，76.3，79.9 和 80.8 K

为了进一步研究正常态和超导态的单个元胞层的 Hall 电阻，样品被做成单元胞 YBCO 层夹在两个具有 m 个元胞厚度的 PBCO 层之间，或单元胞层 YBCO 和 m 个原胞厚度的 PBCO 形成超晶格。由这种构型，Matsuda 等发现，在单元胞层 YBCO 超薄膜中，Hall 电阻消失，这是自由涡旋-反涡旋激发的证据。他们研究了正常态超导态单元胞层 YBCO 的对角和 Hall 电阻率（ρ_{xx}和ρ_{xy}）。发现体材料 YBCO 输运性质表现出每个导电 CuO_2 双层的内在性质。给出了 KT 电阻相变及自由涡旋-反涡旋对激发的证据。图 13.5-67、图 13.5-68 即为上述两种单原胞 YBCO 构型的薄层电阻率的温度关系，其中磁场方向垂直于铜氧面。

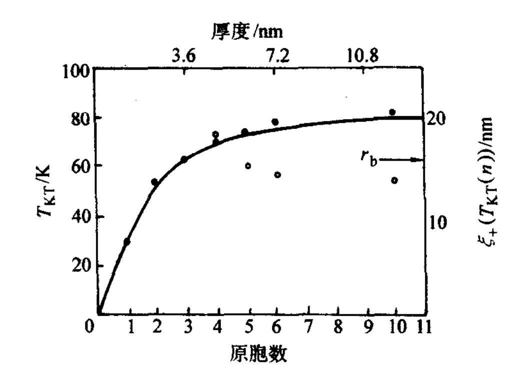


图 13.5-66 n 个原胞厚度 YBCO 超薄膜（$n=1\sim6$ 和 10）的 KT 相变温度随厚度的变化关系

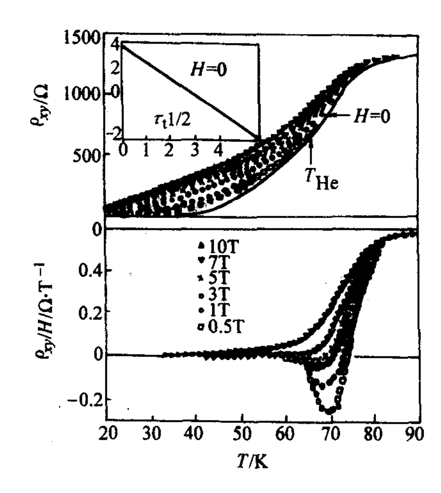


图 13.5-67 当磁场 H 垂直于 ab 面时，PBCO（6）/YBCO（1）/PBCO（11）样品的 ρ_{xx}和 ρ_{xy}/H 随温度变化曲线

内插图为 $\lg(\rho_{xx})\sim\tau_t^{1/2}=[(T_{c0}-T)/(T-T_{KT})]^{1/2}$，其中实线是 $b=2.5$，$T_{c0}=82.0$ K，$T_{KT}=30.1$ K 时的理论计算值

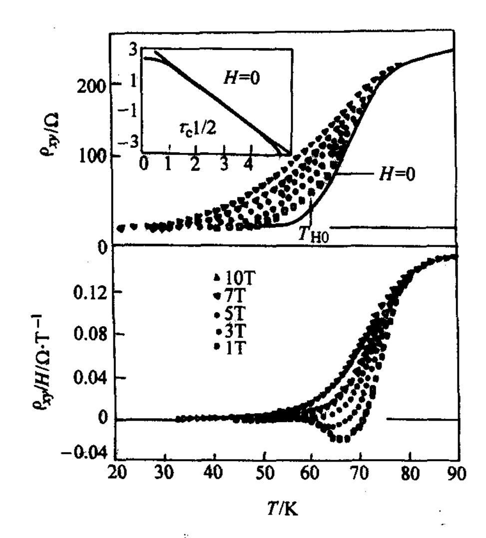


图 13.5-68 当磁场 H 垂直于 ab 面时，[YBCO（1）/PBCO（1）]×10样品的 ρ_{xx}和 ρ_{xy}/H 随温度变化曲线

内插图为 $\lg(\rho_{xx})\sim\tau_c^{1/2}=[(T_{c0}-T)/(T-T_{KT})]^{1/2}$，其中实线是 $b=2.5$，$T_{c0}=82.0$ K，$T_{KT}=50.1$ K 时的理论计算值

1993 年，Norton 等也测量了超薄 YBCO 膜的输运性质，并与 2D 涡旋涨落的 Ginzburg-Landau（G-L）库仑气体（GL-CG）理论模型做比较。他们发现几个超薄 YBCO 磁通流阻曲



线归一化后，落在单条普适曲线上。这和 GLCG 理论相符合。在 GLCG 模型框架下对 $I\sim V$ 曲线及电阻数据分析得出的 KT 相变温度 T_{KT} 及 G－L 温度 T_{c0} 总的来说是一致的。最后，他们发现 YBCO/PCBCO 超晶格系列的物理性质和 GLCG 处理的各向异性 3D 层状超导体非常一致。

(3) 多层膜的物性

作为高温超导体的一种人工结构，多层膜引人瞩目，研究相当广泛。1989 年，Triscone 等采用直流磁控溅射法首次制备出 $YBCO/DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (DBCO) 超晶格。采用 STO 及 MgO 基片，超晶格周期从 2.4 nm (约两倍 YBCO 的 c 轴晶格常数) 到 30 nm，XRD 清楚地显示每个周期对应的卫星峰特征。对于波长 2.4 nm 的超晶格，样品中 YBCO 层与 DBCO 层交替出现。成为多层交替的超导体，T_{c0} 在 85～90 K 之间，转变宽度 2 K，电阻比约为 3，超晶格在生长方向上显示非常大的晶体学相干，调制长度高达 36 nm。

在 YBCO/PBCO 人工结构中，以改变绝缘性 PBCO 层来改变超导 YBCO 层厚度之间的耦合程度，进而研究 1.2 nm 单原胞层 YBCO 之间的退耦对超导性能的影响。发现对于 1.2 nm/1.2 nm 多层膜，T_C (转变中点值) 为 55 K，是相应的 YBCO 单层的两倍。随着 PBCO 层厚度的增加，体系的 T_C 线性地减少，这说明，要得到高 T_C，所有单元胞层 YBCO 之间的耦合是必不可少的。图 13.5-69 清楚地表明了 T_c 随 PBCO 层厚增加线性地减小。这种行为类似于磁场平行铜氧面对 T_c 的减少，表明 PBCO 层厚度增加的作用就是增加了 YBCO 层之间的退耦。

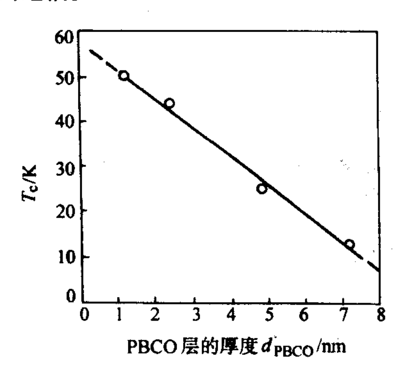


图 13.5-69　T_c (以正常态电阻 10% 的精度作为判据) 与 PBCO 层厚度的关系，样品为一系列多层膜，其中 YBCO 层厚度保持为常数 1.2 nm

Lowndres 等制备了非对称的外延 $M*N$ 型超晶格，其中单个 YBCO 层厚度为 $M=1$、2、4、8 个单胞，YBCO 层被 $N=1\sim16$ 个原胞的绝缘 PBCO 层隔开。外延的 YBCO/PBCO 超晶格的 T_{c0} 随 PBCO 层厚度 d_{pr} 增加而迅速减少，但进一步增加 d_{pr}，T_{c0} 值达到饱和，对于 $M=1$，2，3，4，8，其饱和值分别约为 19 K、54 K、71 K、81 K、87 K。特别值得注意的是处于 PBCO 层包围的单个原胞厚度的 YBCO 层总是超导的，尽管 PBCO 层相对较厚，但仍有证据显示 YBCO 层之间存在 Josephson 耦合。PBCO 层同时也对相邻 YBCO 单胞的电子结构产生强烈的修正。

Rajagopal 等基于层状超导体超晶格的广义化 BCS 理论，提出了一个简单的模型来处理超晶格的 T_c 变化。如果某些特定的互异性能够满足，该模型就可以得出实验中观察到的 T_c 变化趋势。互异性中包括直接的或者经由 PBCO 层为媒介的晶胞间一层间耦合强度。可以通过改变体系的化学结构来调节这些互异性。

a 轴取向的 YBCO/PBCO 超晶格输运性质的研究是揭示 CuO_2 面在超导电性中的作用的课题。Eom 等测量了磁场中 a 取向 YBCO/PBCO 超晶格的超导电阻转变。对于磁场沿基片表面 (垂直于铜氧面)，4.8 nm 多层膜电阻转变的 80% 部分在 0～8 T 范围内都未受到磁场影响。而对于 2.4 nm/2.4 nm 体系，转变过程中只有起始 30% 转变部分不受磁场影响。结果表明没有出现实质性的铜氧面交叠的屏蔽电流，揭示出每层铜氧面被分为单独的超导通道，彼此间被绝缘通道所隔绝。相应通道的特性决定于相邻稀土金属层是 Pr 还是 Y。

除 T_c 外，J_c 也是多层膜研究的重点。Kwon 等采用 PLD 方法制备 YBCO 多层膜，以 $(Pr_xY_{1-x})Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [(Pr_xY_{1-x})BCO] ($0\leqslant x\leqslant1$) 作为过渡及覆盖层材料，生长 1～4 层原胞厚的 YBCO 薄膜，并研究了其 T_c。对于不同的 x，单原胞层的 YBCO 都是超导的，T_c 随 x 减少而上升。对于半导体性的 $(Pr_{0.6}Y_{0.4})Ba_2Cu_3O_7$ 单原胞层，$T_c=43$ K，在 4.2 K，7 T 磁场下，$J_c(B/\!/ab)=2\times10^6$ A/cm^2，$J_c(B\perp ab)=4\times10^5$ A/cm^2。而且几个单胞厚的 YBCO 层的 J_c 值与一般厚度的 YBCO 薄膜水平相当。这些结果说明薄膜中没有弱连接区。

许多研究手段被用来研究超薄 YBCO/PBCO 超晶格。1994 年 Li 等对 c 取向 $(YBCO)_m/(PBCO)_n$ 体系作了 Raman 散射研究。对于 $m=2$，$n=1$ 序列，Raman 谱中发现 320 cm^{-1} 附近有一条新谱线，被解释为 Y 次层红外光学声子与 Pr 次层中 $B1_g$ 型 Raman 激发振动相复合的结果。该新谱线，与其它原始点阵的 Brillouin 区内部的谱线类似，但并不像原始点阵中的那样出现超导诱导的自能增强效应。而在 $m=1$，$n=2$ 超晶格中相应的能量范围，没有发现这种附加谱线的情况。

YBCO/PBCO 多层膜另一有趣特性是磁通动力学，表现为该体系中 $I\sim V$ 曲线的标度特性。Zhao 等测量了系列的 YBCO (2.4 nm) /PBCO (1.2 和 9.6 nm) 多层膜的 $I\sim V$ 特性，测量磁场最高为 10 T，方向与膜面呈不同角度，测量温度远低于超导转变温度。利用标度理论分析得到了涡旋玻璃相变温度 T_g，以及临界指数 z 和 v。这些参数明显依赖于 PBCO 层的厚度、磁场大小及方向。对于 YBCO (2.4 nm) / PBCO (1.2 nm) 体系，高场下 ($H>1$ T，$H/\!/c$ 轴)，临界指数 (z 约为 4.0～6.0，v 约为 1.1～1.7) 与 3D 涡旋玻璃态相变理论基本符合。而 YBCO (2.4 nm) /PBCO (9.6 nm) 体系，$H/\!/c$，$H=10$ T 时，临界指数非常符合准 2D 系统的特点。通过与单层 YBCO 薄膜 (＞100 nm) 的对比，在多层膜涡旋玻璃态转变中存在明显的尺度效应。

(4) 多层膜中的邻近效应

邻近效应非常常见，但在多层膜体系中的邻近效应研究得并不多。Wu 等从理论上研究了 YBCO/PBCO 超晶格的超导转变，认为超导 YBCO 层中的 Cooper 对渗透到半导体性 PBCO 层的邻近效应对体系中 T_c 的降低起主要作用，而界面电荷转移效应只起次要的修正作用。

Tachiki 等对由同构晶体结构氧化物组成的 YBCO/PBCO/YBCO (SNS) 结中邻近效应做了理论研究，采用了比较简单的模型，即 S 层、N 层的电子结构相似，超导的配对作用在 N 层中也能实现，因而增强邻近效应。S 层的超导电子对通过由于空穴数太少而非超导的 N 层发生联系，低温时弹性杂质散射几乎不影响邻近效应。理论结果表明这种超导氧化物 SNS 结中邻近效应有效作用程可能相当长，达 40～50 nm。

Zhao 等系统研究了 YBCO/PBCO 多层膜中维度跨越行为。0～7 T 的磁场垂直于或平行于膜面，用于研究超导 YBCO/PBCO 多层膜 (4.8 nm/10 nm 和 4.8 nm/1.2 nm) 的电阻转变，靠近 T_C 处，两样品的 $H_{c2}(T)$ 和温度均呈线性关系。在 4.8 nm/10 nm 的样品中，当 H (/\/ ab 面) ＞5 T 时，H_{c2}



(T) 斜率迅速增加，接近 -20 T/K。这种行为表明 4.8 nm/10 nm。体系的 T_c 在高场区域与磁场无关。在 YBCO/PBCO/YBCO 多层膜中，由 Josephson 耦合增强邻近效应，在低温 ($< T_c$) 下磁场将主宰维度跨越。在磁场足够高时，这种邻近效应产生的弱超导性将减弱甚至消失，体系变为准二维甚至二维时，磁场几乎可以完全穿透 PBCO 层而不影响 YBCO 层，导致大的 dH_{c2}/dT。但在 T_c 附近，维度变化主要表现在 GL 相干长度 ξ (T) 的行为。

近年来，关于邻近效应又有了很多工作。一种关于双层膜及多层膜体系中穿透深度的新理论被提了出来，这是 Golubov 基于 Usadel 方程的邻近模型的推广。

Toyoda 等研究了带有门电极的超导体/半导体 2DEG（二维电子气）隧道结中依赖于温度和电压的电导。当采用门电极控制 2DEG 的扩散常数时，可以出现结电导系统的再入行为。研究表明，邻近效应对电导修正的关联能量正比于正常部分的扩散常数，他们也研究了磁场对再入行为的影响，结果表明即使极弱的磁场也能引起极大的改变。

2.11 大面积薄膜

由于高临界电流密度（J_C）及低的微波表面电阻（R_S），自 20 世纪 90 年代以来，大面积高温超导体薄膜越来越受到广泛关注。其新的重要的潜在应用主要在以下两方面：①电力系统中的快速响应的电阻型限流器，如对于 100 kV·A的电力系统，需要 20 cm × 20 cm 尺度（厚度为 5 μm）超导薄膜；②微波器件方面，采用大面积高温超导薄膜制成的平面微波器件，其 R_s 比采用高纯的传统金属要低得多。

对于以上两方面的应用，都需要生长在大面积基片上的高质量高温超导薄膜。其基片一般需要适当的过渡层。带有 CeO_2 过渡层的多晶 YSZ 或蓝宝石基片是目前最受重视的。对于微波应用而言，R 晶面（1102）蓝宝石是非常优良的基片材料。其具有突出的化学稳定性和微波损耗极低的特性（在 10 GHz 附近的 $\tan\delta < 10^{-6} \sim 10^{-8}$）。目前最受关注的是 YBCO 大面积薄膜，对其制备通常采用脉冲激光沉积 (PLD)、磁控溅射以及热共蒸发等方法。制备出的 YBCO 薄膜都具有优异超导性能，在 10 cm 半径内薄膜成分厚度都非常均匀。一个好的反应共蒸发系统，装置一个特殊构型的基片加热器，配有一个旋转的圆片夹持器将薄膜沉积区和氧化处理区域隔开，使在周围高真空背景下存在一个足够高压强的活性氧区域，这种活性氧化区对制备高质量的大面积薄膜极为重要。等离子体闪蒸法是 YBCO 薄膜制备中较新的一种方法。它采用高功率的感应耦合热等离子体将 YBCO 细粉蒸发（物质完全分解成为原子或离子），再用承载气体流运送至等离子体焰中。和 PLD 相比，这种方法物料蒸发量要高得多，可导致高得多的沉积率（约为 1 000 nm/min）。此外，制备大面积薄膜还有一些其他的化学方法。

多晶基片 YSZ 也被用来生长大面积薄膜，在这种情况下，为得到高 J_c 性能，织构的 YSZ 层被选作过渡层。采用双离子枪溅射系统的 IBAD 方法来生长 YSZ 薄膜，其中一个离子枪采用较高的电压及束流（1 500 V，200 ~ 250 mA）来溅蚀 YSZ 靶，另一个离子枪采用低的束流能量（300 eV）来轰击基片表面，促进过渡层 YSZ 膜的取向生长。离子流轰击基片的方向与基片法线成 55°。YSZ 过渡层生长速度可以控制在几个到几十个 nm/min 范围。

以下除了专门介绍磁控溅射及 PLD 方法外，还将介绍大面积高温超导薄膜的应用。由于有专门著作介绍微波器件，这里只介绍大面积超导薄膜在电力系统方面的应用。

2.11.1 大面积高温超导薄膜的溅射法制备

磁控溅射制备 YBCO 薄膜，靶和基片的构型可以是对靶式和偏轴式。由于溅射过程中存在负氧离子对已沉积薄膜的二次溅射以及高能粒子对薄膜表面的轰击作用，人们一般认为尽量不采用对靶方式（实际上，在溅射气压较高的情况下，负氧离子和高能粒子的自由程很短，到达基片表面时，能量已经大大减弱，对薄膜表面的影响不大）。偏轴式构型可以解决这一问题，图 13.5-70 是几种典型的靶基构型。

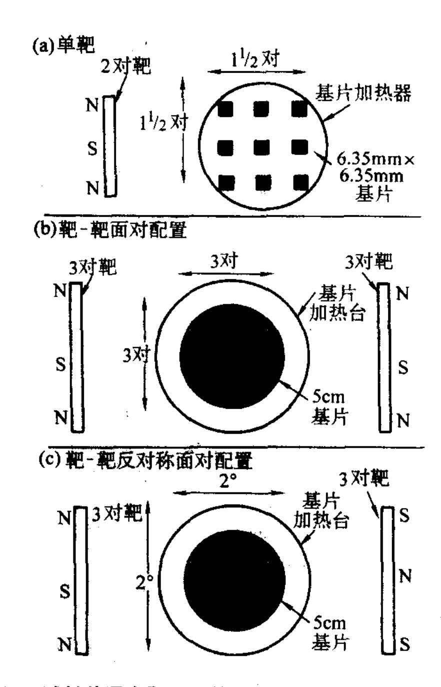


图 13.5-70 溅射装置中靶材和基片台上的样品的几何配置示意图：(a) 为单靶，(b)、(c) 为对靶设置。截面图中的靶和基片台呈 90° 的垂直关系。对于对靶情形，溅射枪磁体的极性有两种设置，如图所示都被采用

微波器件应用中通常采用 R 平面（1102）和 M 面（1010）的蓝宝石基片，原位沉积氧化物过渡层，理想的过渡层材料有 CeO_2 及 MgO，对 YBCO 材料而言，其晶格与 MgO 匹配度不够好（平均失配度有 9.0%，而 CeO_2 材料与 YBCO 失配度仅 0.9%在失配度过大基片上生长 YBCO 薄膜容易导致外延生长中的高角晶界。因此，采用 CeO_2 过渡层的 R 面蓝宝石基片在器件应用方面更引人瞩目。

对于溅射条件（对 PLD 也一样），大面积基片用银胶固定在装有电阻加热元件的平面加热器上。加热元件可以是掺杂硅板、铂丝、哈氏合金加热器。一般，溅射沉积 MgO 及 CeO_2 的靶直径为 5 cm，基片为 M 或 R 面的蓝宝石基片，沉淀温度分别为 450℃和 700℃。两种过渡层厚度均为 50 nm 左右。最后，在 MgO 过渡层的 M 面蓝宝石基片上采用单靶偏轴原位溅射 YBCO 薄膜。而对于过渡层为 CeO_2 的 R 面蓝宝石基片，采用双靶偏轴非原位溅射 YBCO，两者的沉积温度分别为 690℃和 735℃。XRD 分析有 YBCO（103）和 MgO（200）YBCO（103）和 CeO_2（202）衍射峰，其他定向的组分含量小于探测极限（< 0.03%），这里对 YBCO/MgO/M 面蓝宝石体系而言。对该基片系统，T_c 值 89 ~ 90 K。$J_c > 10^6$ A/cm² (77 K，零场)，在94.1 GHz，R_s 约为 40 ~ 45 mΩ。在 10 GHz 条件下，在基片中心约 3 cm 直径范围内，R_s 仅 450 ~ 510 μΩ。

对于蓝宝石基片上生长 YBCO 薄膜，微裂纹成为影响其实用性能的一大障碍。微裂纹主要来源于蓝宝石和 YBCO 两种材料晶格常数失配以及热胀系数之差别。Wördenweber 等

人系统研究了 YBCO 与 LAO、YSZ、MgO 和蓝宝石等间的应力问题。由于晶格失配造成的弹性应力将导致薄膜中的微裂纹，薄膜厚度达到一定临界值时，存储在薄膜中的应力释放将导致表面缺陷（如晶格失调、刃型位错、螺位错或者裂纹等）产生。临界厚度和失配度间的关系见图 13.5-71。YBCO 薄膜的临界厚度 d_c 必须位于 $\delta>0$ 的应变曲线之上。对于蓝宝石基片，YBCO 的 d_c 约为 100 nm。

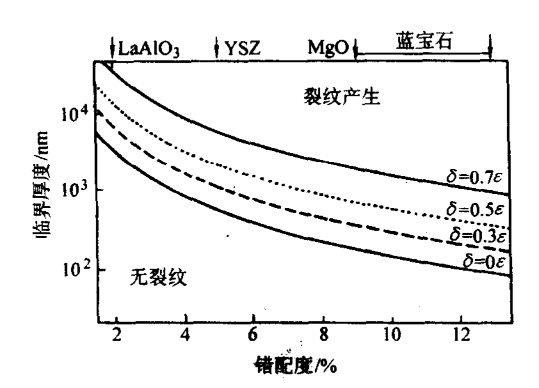


图 13.5-71 对于（001）YBCO 薄膜，计算出来的产生微（纳）裂纹的临界厚度和晶格失配度的关系
通过计算 $\delta=0$ 时的曲线给出了下限

应力释放可以通过几种方式，如引入结构不完整性。另一方面，在薄膜沉积完成后，降温至 400℃以下时，通过改变降温速率，改变应力释放程度，降温缓慢时，应力逐步释放，避免形成裂纹。在成膜温度附近，快速升降温，造成应力的集中和释放，都可能出现裂纹，发现对于（La，Ca）MnO3 和（La，Sr）MnO_3 薄膜，在制备时积累的应力随温度改变，具有如下形式

$$\sigma=\left|E_f\int_{T_V}^{T_1}(\sigma_F-\sigma_S)\mathrm{d}T\right| \qquad (13.5\text{-}11)$$

式中，E_f 为薄膜杨氏模量；σ_F、σ_S 为薄膜和基片材料的热胀系数（它们与温度 T 有关），实验发现退火温度和冷却温度都会导致薄膜和基片间热膨胀差异，这种应力在释放时，直接导致薄膜表面微纳裂纹的产生。

2.11.2 PLD 制备大面积薄膜

在高温超导体发现不久，PLD 就作为制备高温超导 YBCO 薄膜有力的技术而崭露头角。PLD 可以在相对较短的时间高效制备各类材料的薄膜。

通常，PLD 方法制备 0.5～3 cm 尺度的薄膜比较容易。但是，许多微波和数字电路器件（如微波滤波器、谐振器、延迟线）都需要大尺度薄膜，对 PLD 提出技术难题。已有很多研究组改进 PLD 方法制备出大面积薄膜。如 Errington、Foltyn、Buhay 等都用改进的 PLD 技术制备出了直径为 5～10 cm的大面积薄膜。制备如此大面积薄膜的方法包括用双激光束聚集（投影）到小直径的旋转靶面。沿着固定的光学路径（图 13.5-72 所示），根据各自路径的不同又被称为“偏轴”PLD，“旋转/平移”PLD。在偏轴 PLD 中，使垂直于靶面产生的羽辉的中心可以射到转动的基片外沿，如图 13.5-72a 所示。

这种偏轴 PLD 在 5 cm 直径 LAO 基片上制备了高质量 YBCO 薄膜，在 10 cm 直径硅片上沉积具有 RAM 应用前景的铁电材料 $BaTiO_3$ 薄膜。在旋转平移 PLD 法中，基片一边自转一边作线性平移（图 13.5-72b 所示），采用计算机控制其运动，以获得均匀的膜厚及均匀的化学组分和物理性能。已用此技术在直径为 7.5 cm 的 LAO 基片上成功制备出 YBCO 薄膜。

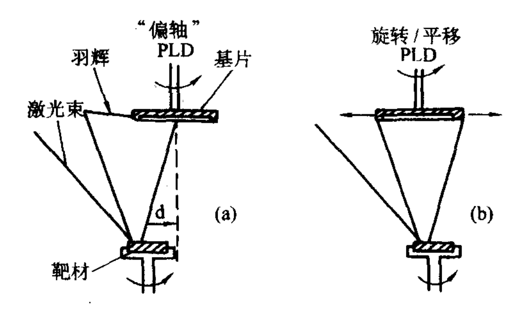


图 13.5-72 （a）采用“偏轴”的 PLD 方法制备大面积薄膜的示意图；（b）采用“转动/平移”的 PLD 方法制备大面积薄膜的示意图

另外一种方案如图 13.5-73 所示，采用计算机控制的大光束光栅将激光聚集到转动的靶面上。靶直径一般至少为基片直径的 1/2。靶中心偏离基片的转动轴线，这可以用相对较小的靶在大尺度基片上制备 YBCO 薄膜，靶材转动轴沿着基片转轴方向，聚集的激光光束用一个可动底座上的反射镜投射到靶材表面。在此情况下，激光束可以用程序控制，当羽辉中心触及到基片边缘时，此刻激光位置可以停留较长时间，以获得均匀的沉淀效果。采用这种方法在直径为 12.5 cm基片制备成功 YBCO 薄膜，进一步改进可以在直径 15 cm 基片上应用这项技术。

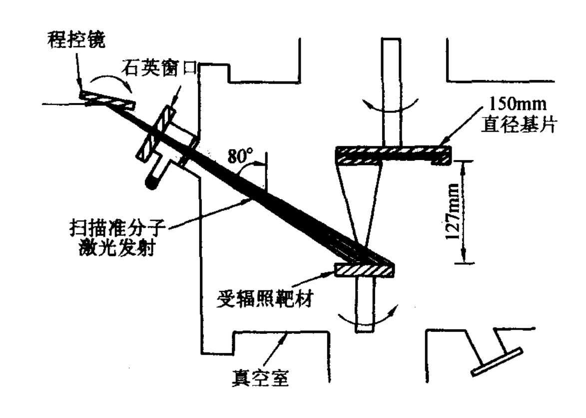


图 13.5-73 采用扫描的激光束制备大面积薄膜的 PLD 方法，此法所用靶材的直径为基片直径的一半

对于器件应用而言，大面积薄膜厚度和成分的均匀性是至关重要的。采用旋转平移 PLD 方法沉积高温超导体 TBCCO 前驱体薄膜，现在国际上大面积薄膜的均匀度大致如下：基片为直径 5 cm 的（100）LAO 基片，直径 5 cm 界面内厚度变化不超过 6%（±3%），对于用直径 7 cm 靶材在直径 10 cm的（100）Si 基片上沉积 BTO 薄膜，其厚度变化最大不超过 3%（±1.5%）；用 PLD 方法，采用 9 cm 直径靶材在 15 cm直径的 Si 基片上制备的 YBCO 薄膜，能量色散 X 射线分析（EDXA）对薄膜成分分析表明，最大和最小的区域 Y、Ba、Cu 原子浓度（摩尔分数）差别分别是 1.4%，1.2%及 0.8%（即±0.7%，±0.6%，±0.4%）。作为比较，EDXA 对 Y、Ba、Cu 试样的分析误差为±1.48%、±0.17%、±0.36%（原子比）。旋转平移 PLD 方法制备的 Tl 系薄膜，在经高温 Tl－化之后也获得优异的组分均匀性。即在直径 12.5 cm基片台上放置的直径 5 cm 的基片上制备的 Tl 系薄膜，EDXA 分析 Tl、Ba、Ca、Cu 各元素的最大变化仅在 1.0%～2.8%（摩尔分数）之间。

对于生长出高质量的大面积超导薄膜，基片均匀加热是一个关键条件。前面提到的采用 Si 片、铂丝及哈市合金作



为加热元件的加热器是常用的，基片用银胶粘在加热器平面上使受热均匀。但这种方式只适合小基片，对大面积基片不适合，因为沉积完成后，将基片从加热台上取下来非常困难，容易导致碎裂，而且也无法制备出双面薄膜。Auyeung 等为解决这一问题，实际制造一种新型的加热器。模拟黑体辐射环境，采用机械装置来调整方向，从而使被加热的基片温度均匀一致，而且可以双面制膜。在大面积 PLD 沉积系统中，该黑体加热器还配有分离的承载锁定靶室，可以在沉积大面积薄膜过程中快速有效地更换靶材。表 13.5-9 总结了大面积高温超导薄膜的制备方法及其 T_c、J_c 和其他性能指标。

表 13.5-9　大面积薄膜沉积方法综述

薄膜材料	基片	制备方法	面积	R_s	T_c/K	J_c/MA·cm^{-2}	研究单位
YBCO	r-Cu + 白宝石有 20～30 nm（001）CeO_2 做过渡层	磁控溅射	2 in（直径）	390，30 μΩ（77 K，10 GHz）	88～89	2～3.5	Institute fürschicht-and Ionentechnik IS2，Forschungszentrum Jülich，Germany
YBCO	$LaAlO_3$	磁控溅射	5 in（直径）		约 90		Conducts Inc. California
YBCO	$LaAlO_3$	PLD	2 in（直径）		91	2～4	Research Laboratory Naval
YBCO	R－平面切割白宝石，有 CeO_2 做过渡层	磁控溅射	5 cm（直径）				Conducts Inc. California
YBCO	M－平面切割白宝石，MgO 做过渡层		5 cm（直径）	40～45 μΩ（94.1 GHz）450～510 μΩ（10 GHz）	85	1（77 K）	Conducts Inc. California
YBCO（双面膜）	$CeO_2/Al_2O_3/CeO_2$	磁控溅射	3 in（直径）	≤25 μΩ（77 K，2.5 MHz）（20～40 mΩ（77 K，145 GHz）	≥88	≥3（77 K）	Forschungszentrum karisruhe，INFP and IMF I，P.O.B.OX 3640，D-76021 Karisruhe，Germany
YBCO（双面膜）	MgO，$LaAlO_3$，YSZ	热共蒸发	4 in（直径）	40～70 mΩ（77 K，94 GHz）	≥88	>2	Techmsche Universität München，Physik Department E10，85747 Garching，Germany
YBCO（双面膜）	YSZ/Si，GaAs/MgO	热共蒸发	9 in（直径）	500 μΩ（77 K，10 GHz）	≥88.4	2	Techmsche Universität München，Physik DepartmentE10，85747 Garching，Germany
YBCO（双面膜）	$LaAlO_3$，CeO_2 做过渡层的 YSZ CeO_2 做过渡层的白宝石 CeO_2/YSZ	磁控溅射	3 in（直径）	100 μΩ（77 K，10 GHz）	≥88	4.6	Dupont control Research and development，P.O.BOX.80304，Wilmington，DE USA
YBCO（双面膜）	$LaAlO_3$	磁控溅射	2 in（直径）	0.3～0.7 mΩ（77 K，10 GHz）	≥90		Westinghouse Science and Technology Center 1310 Beulah Road Pittsburgh，PA 15235
YBCO（双面膜）	$LaAlO_3$，YSZ	PLD，磁控溅射	2 in（直径）	1 mΩ（77 K，10 GHz）	88～91	>1（77 K）	中国科学院物理研究所，北京有色金属研究总院，成都电子科技大学

续表 13.5-9

材料	基片	制备方法	面积	R_s	T_c/K	J_c/MA·cm^{-2}	研究单位
Au/ $YBCO/Y_2O_3$	YSZ 单晶	热共蒸发	10 cm（直径）				
$YBCO/Y_2O_3$/ YSZ-biax	YSZ 多晶	热共蒸发	10 cm×10 cm			30 kA/cm^2	Technical university of Munich, Munich, Germany
YBCO	YSZ 多晶	PLD	1 cm×12.5 cm			19 kA/cm^2	Technical university of Munich, Munich, Germany
YBCO/YSZ-biax	YSZ 多晶	PLD	5 cm×5 cm			45 kA/cm^2	Technical university of Munich, Munich, Germany
$Au/YBCO/CeO_2$	Al_2O_3 单晶	磁控溅射	5 cm（直径）			3 000 kA/cm^2	Technical university of Munich, Munich, Germany

2.11.3 大面积高温超导薄膜的应用

如本节开始所述，微波器件和电力系统方面，大面积超导薄膜有着非常重要的应用潜力，因为其具有低的 R_s 和高的 J_c 性能。将有专门一节讨论超导微波器件。这里只介绍其在电力系统的一种应用。用大面积薄膜（厚度不是很薄，一般为微米量级），研制电阻型故障限流器（FCL），一般即称限流器，是非常重要和充满前景的应用。如今，发电站数目不断增加，为满足人们对安全和优质的用电要求，FCL 成为一种非常引人瞩目的保护装置。其物理基础是当电流超过 I_c 时，超导体迅速从超导态变为正常态，在大电流冲击过后，电流小于 I_c 时，又自动恢复到超导态。

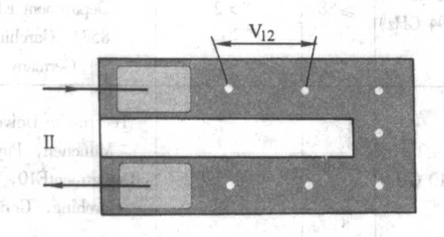


图 13.5-74 用于故障电流限制器的 U 形的 YBCO 样品示意图
基片为 20 mm×10 mm×0.2 mm 的 YSZ

Ries 等首次报道了采用 YBCO 薄膜作 FCL 开关元件的性能测试结果。对于 FCL 采用的短 YBCO 开关元件试样，是用 PLD 方法沉积在 YSZ 基片上的。基片构型如图 13.5-74 所示，薄膜厚度为 0.5～4.5 μm，J_c 为 5～35 kA/cm^2，电流电压触点采用银溅射而成，引线采用焊接、机械加压或片结合方式固定在触点上。

实验测量如图 13.5-75 所示，所有样品固定在基片台上，放于一个大气压的液氮中，测试时通入 230 V 50 Hz 交流电。在典型的实验中，YBCO 膜厚 2.7 um，I_c = 2 A。限流作用非常明显，可以从图 13.5-76 中对比曲线看出。这表明高温超导薄膜在电力系统中是有实用价值的。

Neumuller 等设计制造了更高功率的 FCL，功率高达 100 kV·A，YBCO 薄膜临界电流密度约为 3×10^6 A/cm^2。相应需要 400 cm^2 电流截面。采用 4～8 in 的多晶蓝宝石基片可以满足要求。对于物理性质而言，大面积薄膜和小面积薄膜没有什么不同。但是，某些应用方面（如前所述）需要大面积薄膜来实现特殊目的。大面积薄膜多采用多晶基片，过渡层是必不可少的。为了获得厚度、化学组分和物理性质的均匀性，需要专门的技术和设备。将来，改进基片和过渡层材料及沉积技术是非常重要的。

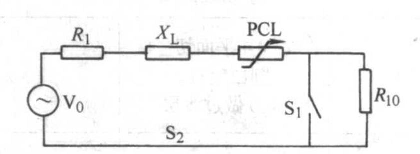


图 13.5-75 限流器的等效测试电路

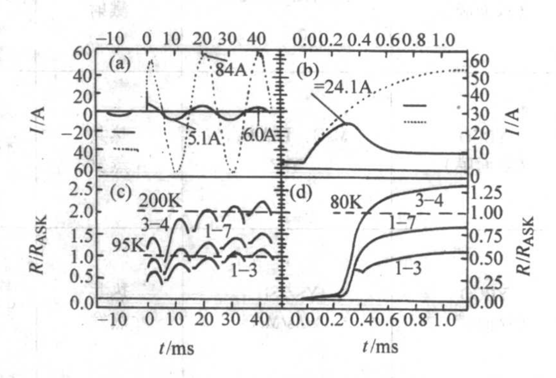


图 13.5-76 (a)、(b) 限流的和未限流的电流－时间变化曲线。(c)、(d) 在如图 13.5-78 中的两个电压垫片间的归一化的电阻—时间变化曲线。注意 (b)、(d) 中用了放大的时间刻度

3 高温超导体和相关氧化物材料异质结

3.1 高温超导体/铁电体异质结

钙钛矿结构的铁电体已经被研究多年，在铁电、热电、电致伸缩、线性和非线性光学元件等方面具有特别重要的应用价值。铁电材料表现出自发极化，具有两个或多个最佳取向。施加电场可以使极化从一个取向变化到另一个取向。

由于两者相似的晶格结构以及不同的物理特性，早在



20世纪90年代初，人们就开始制备和研究高温超导体/铁电体异质结。高温超导体和铁电体分别具有独特的物理性质，这就使得异质结可在好几种器件得以应用。例如：高温超导体具有低的微波损耗，而铁电体的介电常数可以通过电压调制。两者的结合可以实现电压可调的低损耗微波器件。通过铁电体的极化电场调制高温超导体的自由载流子浓度可用于设计非挥发性的超导场效应晶体管（SuFET）。高温超导体和铁电体间良好的界面特性使得高温超导体成为铁电器件的适宜的电极材料，以克服金属电极带来的疲劳效应。另一方面，基于超导态和极化态的特性，高温超导体/铁电体异质结可以用来研究高温超导电性和极化机制。这就是高温超导体/铁电体异质结为什么在基础研究和应用方面引起广泛关注的原因。

在电子器件上广泛应用的传统铁电材料有 $PbTiO_3$，$BaTiO_3$，Pb（Zr，Ti）O_3（PZT），（Ba，Sr）TiO_3（BST），（Bi，Sr）TaO等，具有高的剩余极化，高的介电常数或者良好的疲劳特性。大多数的薄膜制备方法都能用来制备高温超导体/铁电体异质结，如溅射、激光沉积、溶胶-凝胶、MOCVD等方法。本节将介绍异质结的制备及其物理特性。

3.1.1 高温超导体/铁电体异质结制备方法

（1）溅射制备技术

许多研究组采用磁控溅射法生长高温超导体/铁电体异质结，例如，Hao等用磁控溅射在（100）STO基片上制备出非常平整的PZT/YBCO异质结。首先，通过直流磁控溅射在700℃生长 *a* 取向的YBCO薄膜，这要比生长 *c* 取向的YBCO薄膜所需温度低100℃左右。溅射气压为40 Pa，氧气分压为10 Pa。溅射速率保持较低，50 nm/h以确保薄膜结晶良好。YBCO层厚度为40～50 nm。沉积完成后，腔体中通入大约1大气压的高纯氧气。薄膜在400℃退火30 min左右。冷却到室温，然后在原位沉积PZT薄膜。PZT的沉积采用射频磁控溅射，溅射气压为50～60 Pa。氧氩比为1:2.5，沉积温度为520～600℃。射频功率为80 W，溅射率保持在80 nm/h。溅射完成后，在相同的气氛中冷却到室温。XRD测量表明PZT层是 *c* 取向的，而底层的YBCO是 *a* 取向的。AFM和SEM对样品表面的观测表明异质结表面平整，薄膜的缺陷密度很低。

（2）PLD方法

由于具有薄膜成分重复性好以及高沉积率的优点，PLD方法在此种异质结生长中得到了应用。短的沉积时间阻止了两层之间的相互扩散。例如：Boikov等采用PLD方法在STO和 Al_2O_3（ALO）基片上生长出YBCO/PZT/YBCO多层膜。基片被加热到400℃和700℃分别用于沉积PZT和YBCO薄膜。流动的氧气直接导向基片附近，使沉积时的气压保持在20 Pa。先在STO或ALO基片上沉积300 nm厚的YBCO层，在0.1 MPa的氧气中退火以后，冷却到400℃，在YBCO层上再沉积一层300～500 nm的PZT层，基本沉积条件和上述YBCO的相同。然后双层膜在0.1 MPa的氧气中加热到650℃，并在此温度退火15 min。此后，再次升高温度到700℃生长顶层的300 nm厚的YBCO层。最终，样品在0.1 MPa的氧气中冷却到室温。在STO上生长的异质结外延性良好，XRD谱上只有（00l）和（h00）峰。而生长在ALO基片上的异质结存在弱的杂相衍射峰，可能是YBCO和PZT界面处形成的Ba（Pb，Zr）O_3 杂相所致。在YBCO/PZT/YBCO的异质结中形成Ba（Pb，Zr）O_3 杂相的原因可能是Ba和Pb原子通过底层YBCO的 *ab* 面的取向错误导致的晶界扩散引起的。这也是生长在ALO基片上的异质结的底层YBCO的低 T_c（46 K）的原因（STO基片上底层的YBCO的 T_c = 91 K）。PZT层具有良好的铁电性能，表现出标准的介电回滞曲线。

其他的沉积方法或者不同方法的组合应用都可以制备出高温超导体/铁电体的异质结，取决于不同材料和研究目的，在薄膜生长方法的选择上，至少要考虑到两个因素，即所选用的方法既能适于生长出高质量的高温超导体薄膜和铁电材料薄膜，在生长过程中又要阻止两者的相互扩散和反应。

3.1.2 高温超导体/铁电体异质结的性能

异质结的性能研究主要集中在两者的界面以及极化导致的超导体性能的改变。

（1）异质结的表面和界面特性

高温超导体和铁电体异质结中两者的表面和界面特性是非常重要的，和异质结的性能密切相关，是表征异质结质量的重要方面。

Hao等用AFM和SEM研究了PZT/YBCO异质结的表面特性。底层的表面平整对于介电层的生长是非常重要的，其底层YBCO层在随机10 μm × 10 μm的区域的粗糙度大约1.7 nm，从而使整个异质结的表面界面非常平整，平均粗糙度也大约为1.7 nm左右。

研究发现PZT层的铁电性和薄膜表面特性密切相关。研究表明，晶格失配导致表面平整性退化。另外，用TEM研究了异质结的界面结构，如图13.5-77a所示，没有发现PZT和YBCO层间存在互反应或者界面层。可是采用类似工艺生长的PZT/LSCO/STO异质结的TEM截面像显示LSCO和PZT层之间存在约3 nm厚的中间层（图13.5-77b），从SADE图案中没有发现LSCO和PZT间相互扩散或反应的证据。中间层存在的主要原因可能是晶格失配造成的。

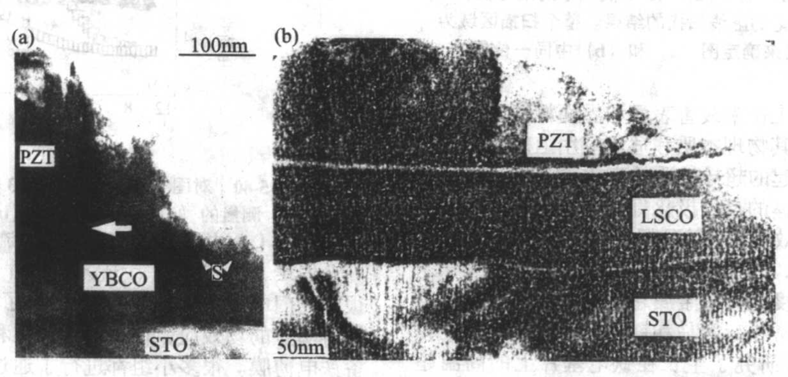


图13.5-77 （a）PZT/YBCO/STO和（b）PZT/LSCO/STO异质结的TEM截面像

一些小组也研究了PZT/YBCO异质结的漏电和铁电特性，这方面代表性的工作是Xie等使用改装的导电原子力显微镜（C-AFM）原位测试了异质结的表面导电形貌。AFM的导电针尖作为顶电极，50 nm厚度的YBCO层作为底电极。图13.5-78a、b为采用C-AFM模式在针尖－样品间偏压保持为7.5 V的条件下同步获得的表面形貌和漏电流扫描像，图13.5-78c是图13.5-78b中沿虚线的线扫描结果。图13.5-79a、b是将工作模式从AFM切换到铁电模式后对同一区域扫描获得的表面形貌和铁电像，而图13.5-79c则是图13.5-79b中沿虚线的线扫描结果。在获取图13.5-79b之前，在针尖－YBCO层间施加－5 V偏压对该区域进行了极化。因此图13.5-79b中得到的是铁电信号的分布。比较暗的区域，表示铁电性越好。和图13.5-78b（其中比较亮的区域代表较大的漏电流值）作对比，可以发现铁电信号和漏电流直接相关。在漏电流小的区域，铁电信号就强，反过来也成立。从图13.5-78c和13.5-79c的对比中可以更清楚地看到这一点。图13.5-80是在图13.5-78和13.5-79中代表性的A，B，C三点测量的$I \sim V$曲线和铁电回滞（$F \sim V$）曲线。再次明确得到漏电流和铁电性的密切关系。实验显示漏电发生在如图13.5-78中的特殊晶粒区域，但是从XRD数据来看，这些晶粒不太可能是非铁电相。点A和点B的I－V特性表明漏电机制类似。宏观测量表明，决定PZT薄膜漏电行为的是空间电荷限制电流模型（SCLC）。基于这个模型，点A和点B漏电的定量差别是对漏电晶粒源于晶界变化的设想的支持。这种晶界变化则是YBCO的过度生长或PZT和YBCO的相互扩散所至。该项研究，和以前对出现在晶界区域的漏电研究一起，极大丰富了人们对漏电机制的认识。

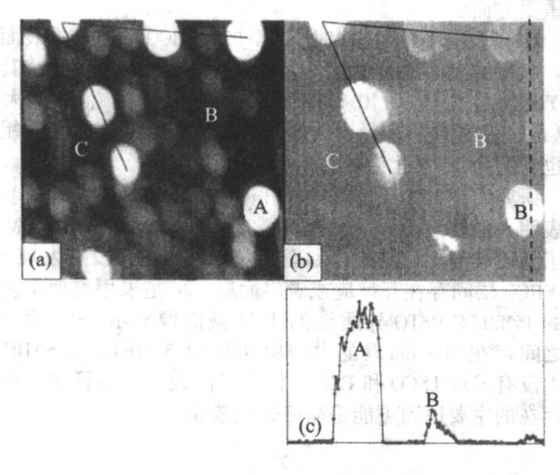


图13.5-78　(a) 表面形貌；(b) 7.5 V偏压下的漏电像；(c) 沿着图；图 (b) 标记的虚线扫描的结果。整个扫描区域为5 μm×5 μm。实线是用来确定图 (a) 和 (b) 中同一位置的

人们已经作了大量工作来改善表面和界面特性，还必须作进一步的研究来理解其物理本质和适应应用上的需求。

(2) 铁点体极化引起的超导性质的变化

在异质结中，铁电体的自发极化肯定会对超导体的电学性质产生某种作用（P效应）。高温超导体的发现为研究P效应提供了新的可能性，因为高温超导体属于电子强关联系统，同时它们的电荷密度比传统金属超导体要小至少一个量级，同时相干长度也非常小，容易和铁电体的极化场产生相互作用。Lemanov等系统研究了生长在铁电基片上的高温超导体薄膜中由铁电体极化导致的超导性质的变化。采用磁控溅射在单晶基片上沉积c轴取向的YBCO薄膜，膜厚为100～300 nm。当铁电基片的自发极化方向翻转时，观察到

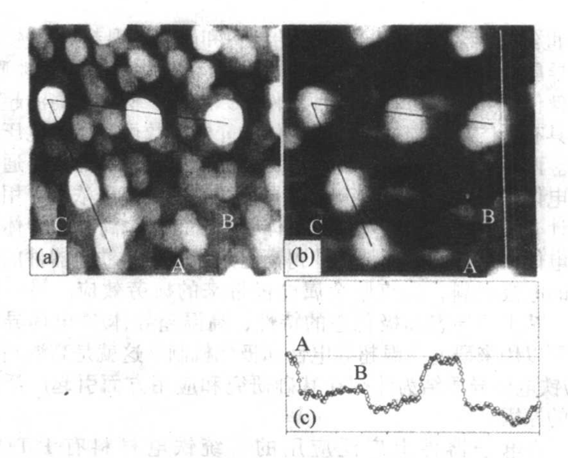
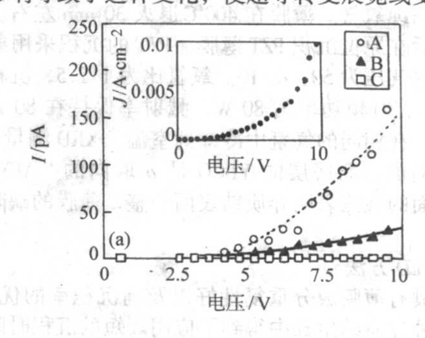


图13.5-79　(a) 表面形貌，(b) 铁电像，整个扫描区域被反向极化；图 (c) 为 (a) 和 (b) 中的一维线扫描

电阻发生显著的变化。对于YBCO/$BaTiO_3$异质结，超导转变温度因场效应改变了约0.5 K，而对YBCO/$LiNbO_3$，则改变了40 K。铁电基片的自发极化（－P）指向YBCO薄膜时的超导临界温度比自发极化（＋P）指向YBCO薄膜时要高。不同极化方向导致的超导临界电流密度也不同。对这种变化的物理本质的讨论采用Thomas-Fermi模型，极化导致超导体中的电阻改变来源于极化场中自由载流子浓度的变化。因为超导起始转变的变化非常小，不超过1 K，可以认为当极化方向朝向薄膜时，T_c的改变其实是超导转变展宽带来的。超导层中的超导弱连或者弱连网络决定了转变区域的电阻行为，很可能是铁电极化场对超导弱连或者弱连网络的渗透的参数的影响导致了这种变化，使超导转变展宽或变窄。



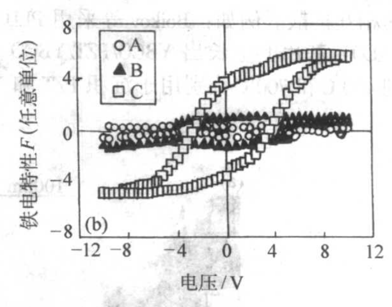


图13.5-80　对图13.5-82和13.5-83中标出的A、B和C点测量的 (a) $I \sim V$曲线和 (b) $F \sim V$回滞线 (a) 中的插图为宏观的漏电流密度$J \sim V$曲线

但是，上述异质结中铁电基片$BaTiO_3$的极化反转需要很高的门电压（100～250 V），为了在低的外加电压下就能获得明显的场效应，在高温超导体和铁电体异质结中必须制备铁电薄膜。很多小组都进行了通过铁电薄膜层来调制超导薄膜层中超导电性的研究。Constantin等使用偏轴磁控射频溅射在$LaAlO_3$（100）单晶基片上生长了PZT/YBCO异质结并研究了其极化场效应。对250-nmYBCO/250-nmPZT双层膜的



XRD 测量表明 YBCO 层是 Y-123 单相，具有良好的正交结构，PZT 层为（001）取向的高纯钙钛矿相。通过 $F \sim V$ 回滞曲线及大的剩余极化（6.1μC/cm²），可以确认 PZT 层良好的铁电性能。甚至在外加电压低于 15 V 的情况下，YBCO 的 T_{c0} 相应于外加门电压的变化仍然非常明显。Cao 等人也在 YBCO/PZT 异质结中观察到 12 nm 厚的 YBCO 沟道电阻在通过 200 nm厚的 PZT 层施加 +1 V 电压后电阻变化达 7%。通过假定外电场对该样品的穿透深度为 1 nm，在平行导体模型的框架下，计算出的电阻变化率为 8%，和实验值非常一致。

极化引起的超导电性的变化是非常有吸引力的课题，这是超导场效应晶体管（SuFET）器件研究的基础。

（3）高温超导体/铁电体异质结的介电和铁电性质

至此，Au/PZT/YBCO 异质结的介电和铁电性质，包括疲劳行为、介电损耗、极化，以及光学读出等已在 20 ~ 300 K 温度范围内有了深入的研究，异质结一般用 PLD 方法在 MgO 基片上制备。当 YBCO 层进入超导态时，发现介电损耗降低了 2 个因子，因此，当 YBCO 层超导时，异质结的阻抗的急遽变化归因于介电损耗的降低。同时发生的界面势垒的减小可能来自邻近效应。剩余极化和矫顽场也随温度而变化。在接近 130 K 时极化达到饱和，并在 YBCO 层的 T_c（90 K）以下保持不变。这种效应可能与靠近 PZT/YBCO 界面处畴壁的钉扎以及邻近效应的共同作用有关。早期的研究表明采用氧化物作电极可以提高铁电体的疲劳特性，这可能是氧化物电极可以保持铁电层中的氧含量和空穴载流子。Lin 等发现在 T_c 以下异质结的疲劳特性非常好。测量采用频率为 5 MHz，峰峰间距为 10 V 的方波作为信号源，在 10^{12} 个周期后，T_c 以下异质结的剩余极化仍然没有表现出任何疲劳迹象。而温度在 T_c 以上同样的循环后剩余极化下降了约 6%。由此看出，高温超导体/铁电体异质结在 T_c 以下具有非常优异的性能。异质结随温度的光学响应在 T_c 附近出现峰值，可能来自 PZT/YBCO 界面附近的潜在势垒。还进行了铁电开关和光学读出测量。实验结果表明 PZT/YBCO 异质结的极化状态可以用 5 V 电压切换，在 250 ~ 500 nm 波长范围内能实现非破坏性的光学读出。

这些结果都表明高温超导体薄膜是未来铁电器件的理想电极，特别是低温情况。

3.1.3 高温超导体/铁电体异质结的应用

高温超导体/铁电体异质结可在很多方面得到应用，如微波器件、表面声波器件、光学探测器、铁电随机存储器以及场效应晶体管等。高温超导体/铁电体异质结的应用方面的优点前面已经做了介绍，下面将介绍一些具体实例。

（1）可调谐微波器件

相比传统器件，采用高温超导体制作的微波器件有许多优点。其中之一是在这类器件中集成铁电材料可在器件制备后有效地实现调谐，实现它们的介电非线性，即介电常数的强的电场依赖性。高温超导体和铁电体组成的复合材料可以实现可调谐的窄带滤波器、延迟线和移相器等的实际应用，工作于微波波段，频率可达数百 GHz。这主要归功于铁电材料低的介电损耗和高的介电非线性，以及工作温度低于超导转变温度时高温超导体极低的高频损耗。近 10 年来这方面取得了巨大进展，许多器件都见诸报道，如移相器、可调谐共振腔等。由大的 $SrTiO_3$ 单晶制成的圆片，双面均覆盖 YBCO 超导层，可以用于高质量的 TM_{010} 模可调谐的共振腔，采用正常金属作的电极，其损耗要比高温超导电极大得多。所以使用超导体作电极的 TM_{010} 模，其损耗将大大降低。在镀有双面 YBCO 薄膜的 STO 单晶基片上已经作了很多实验，未接负载的共振腔在零偏压下，其品质因子等于 3 000。增加电压时，品质因子迅速减少。对于生长在 $KTaO_3$ 单晶基片上的 YBCO，实验发现其损耗与偏压的关系和 STO 近似相同。可以认为，在铁电晶体和电极界面发生的物理过程可能是附加损耗的来源，所以必须对高温超导体薄膜在铁电体基片上的生长过程给予特别关注。作为基于平面电容器的可调谐组件，人们研究了 YBCO/STO/LAO 多层膜的特性。采用 PLD 方法在 LAO 基片上，沉积 0.4 μm 厚度的 STO 层，电容间隙为 5 μm，随后在 STO 层上外延生长 YBCO 层。样品在 78 K 以下，3 GHz 的品质因子达到 7 400。但是品质因子对温度很敏感，当温度低于 78 K 时，STO 层的损耗系数增加；而高于 78 K，YBCO 电极层出现耗散。Chakalov 等制备了 YBCO/$Ba_{0.05}Sr_{0.95}TiO_3$（BST）异质结构，研究了基于此异质结的 3 层式电容器，平面叉指式电容器和共面式波导器件的特性，在损耗水平 $\tan\delta = 0.01 \sim 0.1$ 的情况下，其有效的电压可调谐能力达到 40%。还测试了 18 μm 窄隙的非常紧凑的 YBCO/BST 共面式波导作为可调谐移相器的调谐性能，在 20 GHz 下，35 V 的偏压获得了超过 180°的电场调制相移。这表明高温超导体/铁电体器件可以通过正确的选择铁电材料，提高薄膜的外延质量和减少器件尺度等途径来极大提高其可调谐性能。

（2）场效应晶体管

如前所述，极化场将影响超导体的输运性质。使用铁电体作为介电门电极材料将极大提高超导场效应晶体管（FET）的性能。Ahn 等采用 Au/PZT/$DyBa_2Cu_3O_7$（DBCO）的结构制备 FET 器件，对电阻的调制率达到 1%，而对于超薄的 $GdBa_2Cu_3O_7$ 膜，他们测量的 PZT 对其超导电性的调制如图 13.5-81 所示，T_c 的压制可达到 7 K。

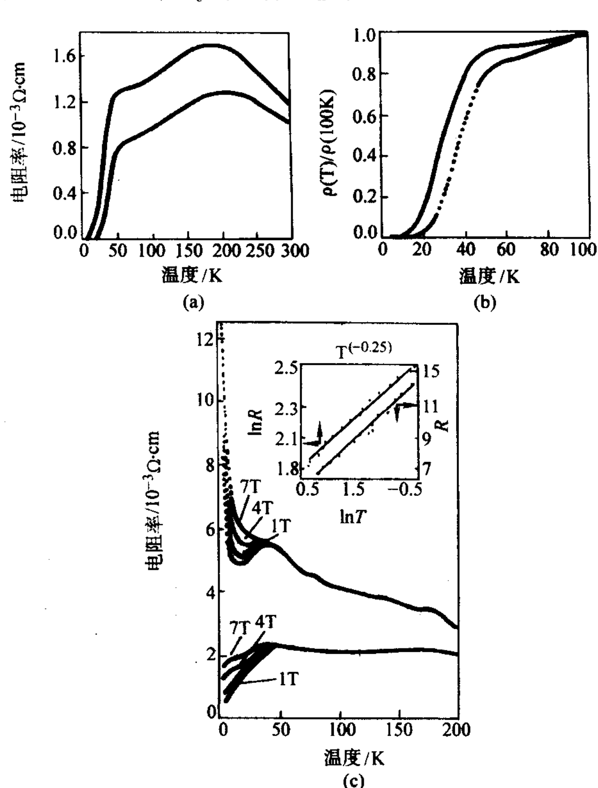


图 13.5-81 PZT/GBCO（20 nm）/PBCO（7.2 nm）的异质结的电阻温度关系（a）、（b）为 PZT 层处于两种不同极化状态时的测量结果。较高的曲线对应于从 p 型的 GBCO 层中移走空穴，导致正常态电阻升高，T_c 降低 7 K。（b）为将图（a）放大的并在 100 K 处归一化的电阻温度曲线。（c）为磁场中的电阻。较高的曲线对应于体系空穴耗尽的情况。（c）中插图为拟合的低温下绝缘体行为 VRH 和 ln（1/T）行为

图 13.5-82 是 Liu 制备的典型的超导 FET 的构型。制备

铁电体/高温超导体异质结时，采用 KrF 准分子激光器，激光波长为 248 nm，脉冲持续时间 25 ns。打到靶面上的激光束功率密度为 2 J/cm^2，45 nm 厚度的 YBCO 沉积在（100）基片上，沉积温度为 800～820℃，溅射气氛为约 50 Pa，沉积率为 2 nm/min。然后充入 0.1 MPa 的纯氧在 420℃ 退火 30 min。通过光刻和化学腐蚀将 YBCO 薄膜刻出 20 um 宽 40 um长的桥区。通过机械掩膜在 300℃、约 50 Pa 的条件下在桥区表面再制备一层厚度 550 nm 的 PZT 薄膜，沉积率为 7 nm/min。最后异质结在 600℃ 和 0.1 MPa 的纯氧中退火 10 min后，缓慢冷却到室温。XRD 谱表明双层膜都是 c 取向的，PZT 和 YBCO，YBCO 和 STO 间存在良好的外延生长关系。采用磁控溅射在表面镀上约 100 nm 厚度的 Ag 层，通过光刻制备出 6 个银电极，其中 4 个作为四引线测量的电极，其余提供场效应测量中的门电压。门电极面积非常小，仅约 6×10^{-6} cm^2。这种构型和尺度的场效应异质结具有非常好的铁电特性，大的饱和极化（约 60 μC/cm^2）和剩余极化（41 μC/cm^2），和小的矫顽场（37 kV/cm）。在 64 K，±9 V 偏压的情况下，沟道电阻的调制达到 3%，在类似的门电极为（150 μm × 500 μm）的结构中，在约 1 V 的低门电压下，获得了高达 7%的调制率。这个结果说明场效应不仅取决于极化的大小，还有其他的因素。小的电极区可以减少 PZT 层缺陷的影响，获得尽可能高的极化和击穿电场。对于 YBCO 沟道，小的门电极区使得如晶界等缺陷存在的可能性也降低了。对于因弱联导致的低载流子浓度区，可能产生更强的场效应。所以要获得强的场效应，弱连接和小的门电极两者的组合也许是最有效的途径。

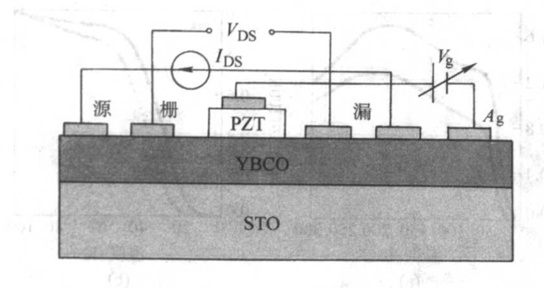


图 13.5-82　Ag/PZT/YBCO 三端器件和铁电场效应的测量电路

总而言之，高温超导体/铁电体异质结的研究对于发展该领域的课题和研究内容具有重要意义，同时这类异质结的应用前景也非常看好。

3.2　高温超导体/CMR 材料异质结

多年来锰氧化物的研究一直受到人们的广泛关注。早在 1950 年，中子散射和其他实验就揭露了随着 Ca 掺杂量的变化导致的 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$（LCMO）的复杂的磁结构和电学性质。近年来，在这类材料中发现了所谓的超大磁电阻（CMR）效应。由于 CMR 具有巨大的应用前景，极大促进了这类材料的研究，不论在基础研究还是器件应用方面。

CMR 材料的分子式可表示为 $RE_{1-x}A_xMnO_3$，RE 为 3 价稀土元素（La，Pr，Nd…）；A 是二价的碱土元素（Ca，Sr，Ba…）。由于强烈的 Hund 耦合作用和 John-Teller 效应，CMR 材料中的载流子具有高的极化率。因此通过控制 x 值，$RE_{1-x}A_xMnO_3$ 可以处于掺杂的铁磁（FM）和金属相区。

由于高温超导体和 CMR 材料具有晶格结构兼容性和独特的物理性能（它们均属强关联系统），这使得制备二者的异质结成为可能和富有科学意义。基于该异质结的新的器件也被提出和发展。本节将介绍几种异质结和器件。

3.2.1　$(FM/SC)_n$ 多层膜

如果金属锰氧化物（处于相图中的铁磁相区）属于铁磁（FM）金属类，高温超导体/CMR 材料多层膜可以归于铁磁/超导多层膜。

通常，在处于 Josephson 耦合的两个超导体间存在本征的非零相位差。在两个超导体间存在铁磁性的势垒层的情况下，还必须考虑两者自旋的相互作用。当超导体的 Cooper 电子对隧穿通过势垒层时，局域的铁磁交换场会导致两侧超导体超导波函数的相移。相对于通常相差为零的情况，一定厚度的铁磁势垒层，可导致两侧超导层产生相移 ϕ，并导致 T_c 的改变。结果，出现 T_c 随铁磁势垒层厚度的改变而呈现振荡行为。这种效应已经在 Nb/Gd 多层膜样品上观察到了。当 Gd 层厚度在 1～4 nm 范围变化时，超导转变温度 T_c 出现了周期振荡。

在 $[La_{1-x}Ba_xMnO_3/YBa_2Cu_3O_7]_n$ $[(LBMO/YBCO)]_n$ 多层膜中，LBMO 层的 CMR 效应和 YBCO 层的超导电性在 T_c 以下共存。随着施加磁场方向的改变，测量的电阻表现强烈的各向异性，这和通常 YBCO 层在磁场中的行为类似。这被解释为超导 YBCO 层被 LBMO 层解耦合。超导电性仅存在于 YBCO 层中。进一步在 $[La_{1-x}Ca_xMnO_3/Yba_2Cu_3O_7]_n$ $[(LCMO/YBCO)]_n$ 上的实验确认了上述结果。电阻可以用磁场垂直于膜面方向的分量来标度。于是 YBCO 层表现出准二维的超导电性。采用线性 muffin-tin 势轨道方法对 LCMO/$La_{2-1/6}Sa_{1/6}CuO_4$（LSCO）多层膜结构的电子结构作了计算，结果表明多层膜中 LSCO 和 LCMO 层的相互作用分别压制了磁电阻（MR）峰和 T_c。

3.2.2　SC/FM//SC-Josephson 隧道结

存在弱联耦合的两超导体层间可以观察到 Josephson 效应，因此在某些情况下金属也可视为 Josephson 隧道结的势垒层，可以在邻近效应范围内处理金属层。Cooper 电子对可以进入金属层，其浓度随从界面向内部深入而作指数衰减。在势垒层厚度不超过正常态相干长度 ξ 的情况下，Josephson 超流可以通过金属层。由于相位差的空间调制的缘故，传统的 Josephson 隧道结中的临界电流随外加磁场呈现出振荡模式。采用铁磁层代替绝缘势垒层，铁磁的交换作用可以调制结中的相位差。由于铁磁交换场随着温度而变化，因此 Josephson 隧道结临界电流随温度会出现振荡。和 T_c 的行为类似，I_c 也会随铁磁层的厚度改变而振荡。迄今，这些理论预言已经得到了某些实验证据的支持。

3.2.3　FM/SC/FM 自旋超导阀

在 FM/SC/FM 的夹层结构中，两侧的铁磁层可以存在两种截然不同的状态，即磁化方向平行或者反平行。实验上，采用了几种技术来实现这种磁结构。通常使用的是反铁磁层钉扎，为此设计的磁性自旋阀示意图如图 13.5-83 所示。它使得顶层的铁磁层磁化方向可以随外磁场改变，而底层铁磁层磁化方向被固定。当中间超导层的厚度接近超导相干长度 ξ 时，其临界温度将由这种夹层结构中的邻近效应所决定。在高温超导体/CMR 材料的异质结实验中，对以上论点还没有明确的实验证据。但人们已经制备出了 LCMO/YBCO/LCMO 三层膜体系，目的主要是研究其磁电阻效应。

有关 FM/SC/FM 异质结的另外一项研究是铁磁层通过超导体层的交换耦合作用。在 FM/N/FM 异质结中，两铁磁层通过正常金属层进行间接交换耦合。实验上可以观测到交换耦合作为正常金属层厚度的振荡函数。类似地，理论上可以证明在 FM/SC/FM 异质结中，也可以出现类似的振荡。超导能隙的存在将影响两侧铁磁层的间接交换耦合作用。这种效应的温度依赖性在 T_c 附近较弱，趋于 0 K 时将增强。



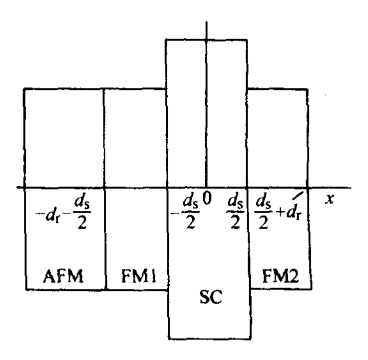


图 13.5-83 超导的自旋开关的结构示意图

右边的铁磁层磁化方向可以随外磁场改变，而左边铁磁层磁化方向被反铁磁层固定，由此形成自旋开关

3.2.4 自旋极化的准粒子注入器件

非平衡超导电性可以通过由金属性铁磁体注入极化电子的方法实现，这里铁磁体作为极化电子源。在注入极化电子的情况下，超导态序参量将受到压制，临界电流密度和能隙也将减小。因此小的注入电流将引起超导电流的大的压制。这种器件被称作自旋极化电子注入器件或电流放大器，已经提出了好几种模式。在 FM/I/SC 构型的结中，自旋极化的电子从铁磁层通过势垒层向超导层注入，实际上，绝缘层阻塞着超导层和铁磁层之间的邻近效应。一种特殊的情况是电流平行于超导层流动，部分地通过铁磁层，即超导层部分地导致铁磁层短路，而一些电流又将从铁磁层流向超导层，形成邻近效应和自旋电子注入的综合效应。

图 13.5-84 为一个典型的 FM/I/SC 构型结：$Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$（NSMO）/LAO/YBCO，NSMO 为铁磁层，LAO 作为绝缘势垒，YBCO 为超导层。为了对比研究自旋极化和非极化准粒子的注入效应，还制备了 $LaNiO_3$（LNO）/LAO/YBCO 多层膜，这里 LNO 为非磁性金属，因此其可称为 N/I/SC 结。对于 N/I/SC 结，如图 13.5-85a 所示，当注入电流 I_{INJ} 增加时，超导临界电流 I_C 仅些微减少。图 13.5-85b 所示为 FM/I/SC 构型结在 6 个不同的负极门电流下的电流-电压曲线。显然，FM/I/SC 结比 N/I/SC 结的增益要大很多，表明自旋极化的准粒子注入导致了显著的非平衡分布。在 YBCO/STO/LSMO 异质结中，STO 势垒层厚度为 400 nm，实验中观测到负向电流增益高达 35。在这种形式的结中，没有观察到诸如能隙等超导体隧道过程的特征量。自旋极化的电流可以通过表面或者具有一种势垒层的界面注入到超导体中。

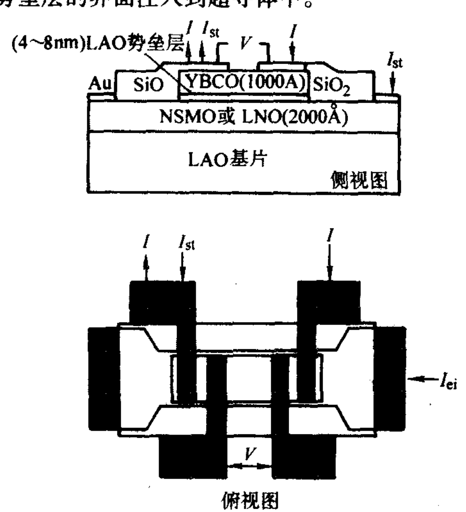


图 13.5-84 超导准粒子注入器件的结构示意图

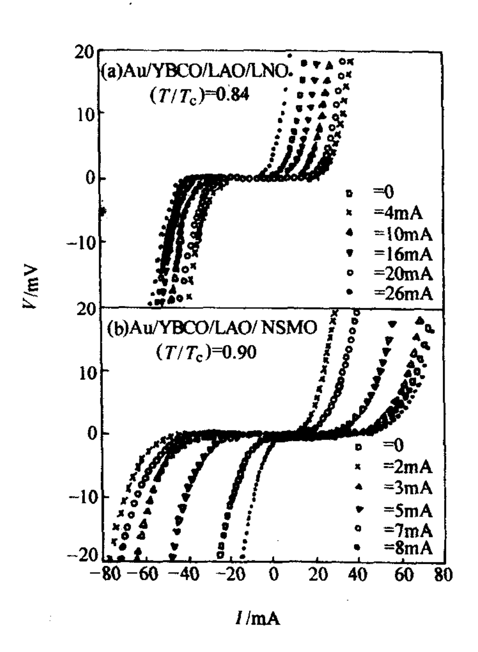


图 13.5-85 两个对比的准粒子注入器件在不同注入电流情况下的 $I \sim V$ 曲线，两者都具有 8 nm 厚度的 LAO 势垒层

（a）SC/I/N 型的准粒子注入器件（QPID），测量温度为 67 K（$t=50.84$）；（b）SC/I/FM 型的自旋极化的准粒子注入器件（SP－QPID），测量温度为 80 K（$t=50.90$）

图 13.5-86 中的 FM/I/SC 结中超导层为高温超导的 $DyBa_2Cu_3O_7$（DBCO），绝缘势垒层 I 为 2.4 nm 厚的未掺杂的 La_2CuO_4（LCO），底层的铁磁层为 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$（LSMO），临界电流密度被铁磁层中的电流强烈压制。部分铁磁层中的电流进入超导层，导致 DBCO 层的电流－电压曲线偏移。在类似的三层膜结构中，采用脉冲电流技术测量了注入电流的效

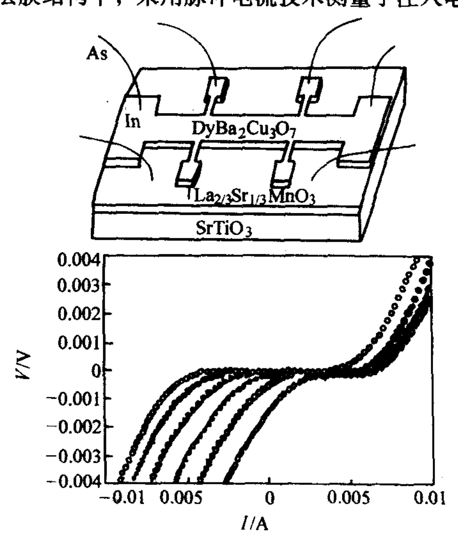


图 13.5-86 上图：用于测量的铁磁体－超导体异质结样品的几何构型，$DyBa_2Cu_3O_7$ 桥区的宽度为 300 μm，测量电压的电极间距为 3 μm 下图：50 K 下的 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3/La_2CuO_4/DyBa_2Cu_3O_7$ 异质结的 DBCO 层的电压－电流曲线，测量时铁磁层中的平行电流大小分别为 0 mA（○），2 mA（◆），4 mA（▲），6 mA（▼），8 mA（●△）和 10 mA（△）



应。在注入电流 I_{INJ} 很小时，临界电流 I_C 观察到少量增加，而 I_{INJ} 较大时，则导致 I_C 的强烈压制。提出了一种“自注入”的机制，用以解释 I_{INJ} 很小时的 I_C 反常增加。

样品构型如图 13.5-87 所示，用来研究高温超导体和 CMR 锰氧化物的界面处的现象。双层的 FM/SC 生长在 STO (100) 基片上，并被刻蚀出 5 个 SC/FM/SC 结区。对于所有不同铁磁区间隔的 SC/FM/SC 结的电阻都作了测量，通过将结果外推至铁磁区间隔为零的方式得到了 FM/SC 的界面电阻。图 13.5-87 为 SC/FM/SC 结不同温度下的 dI/dV ~ V 曲线，在 60 K 以下出现的 dip 结构不能解释为热效应的结果，只可能是自旋极化准粒子注入的结果。因为采用金或者顺磁的 LNO 取代铁磁层后，dip 结构将不出现。这种 FM/SC 结没有势垒层，其界面间的输运不存在隧穿过程。所以，FM/SC 系统的低偏压电导可能与超导体的 d—波超导序参量对称性有关。

在 LCMO (1 000 Å) /YSZ (20 Å) /YBCO (1 000 Å) 三层膜样品上测量了扫描隧道谱。自旋极化的准粒子通过流经 LCMO 层的电流注入到超导体中。4.2 K 下在 YBCO 层上可以观察到两种隧道电导 (dI/dV) 谱，显示超导序参量的 d 波对称性，如图 13.5-88。图 13.5-88a 表示的一种具有明显的能隙结构。图 13.5-88b 表示的一种具有显著的零偏压电导峰，这可归因于 d 波超导体 *ab* 面内的隧道过程。

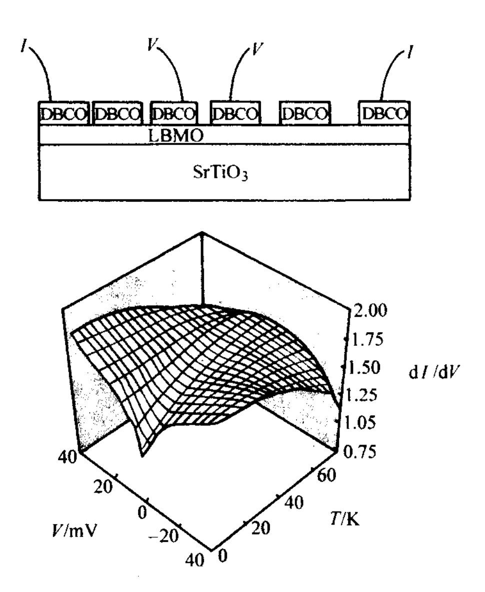
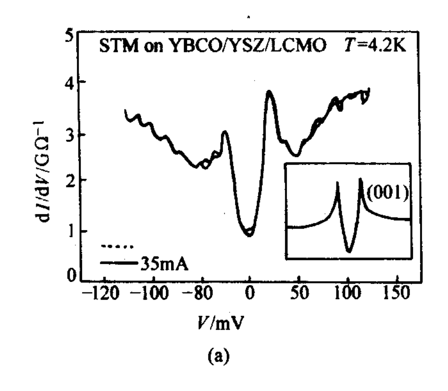


图 13.5-87　上图：样品的构型，$DyBa_2Cu_3O_7$ 层桥区的宽度为 400 μm，桥区间 $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ 空间长度分别为 3，5，12，32 和 102 μm。
下图：铁磁的 $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ 层和超导 $DyBa_2Cu_3O_7$ 层间的微分电导对温度以及偏压的依赖关系



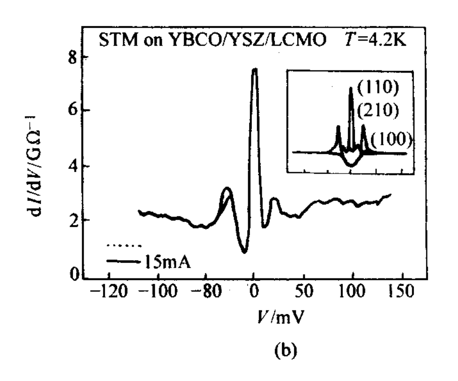


图 13.5-88　(a) 4.2 K 时 YBCO/YSZ/LCMO 异质结的 STM 隧道谱，具有显著的能隙结构，虚线为 0 mA 注入电流而实线为 35 mA (7×10^3 A/cm²) 注入电流的情况。内插图为采用 d 波超导体 *c* 轴准粒子隧穿模型拟合的结果；(b) 4.2 K 时 YBCO/YSZ/LCMO 异质结的 STM 隧道谱，表现出零偏压电导峰的结构，虚线为 0 mA 注入电流而实线为 15 mA (3×10^3 A/cm²) 注入电流的情况。内插图为 d 波超导体的各种 *ab* 面内的模拟隧道谱

4　总结

到目前为止，高温超导体薄膜的研究已经取得了前所未有的进展，在高温超导电性机理研究和器件应用方面作出了巨大贡献。

在制备高温超导体薄膜的过程中，发展了很多先进实用的技术，同时开发了多种基片和过渡层材料。它们不仅用于制备高温超导体薄膜，还可用于多种其他氧化物材料的薄膜的制备。另外，这些制备方法、基片和过渡层材料不仅用于开发弱电领域的超导体薄膜和电子器件，对于强电领域的电力电子设备方面大有应用前景的大面积薄膜和厚膜也是十分有益的。

人们已经发展了多种材料和多种形式的高温超导体薄膜。在 1987 年，谁也未曾料到 18 年后高温超导体薄膜研究取得如此大的进展。所有目前已经发现的高温超导体都已经可以制备出相应的超导薄膜材料，甚至包括某些体材料不能获得的超导相通过薄膜得到了实现。

超薄膜和多层膜是特殊的薄膜形式，其厚度可控制在原胞尺寸或者某些特征长度范围。它们表现出强烈的表面和界面效应，在基础研究中不仅对高温超导体的电磁特性，更对于高温超导机制探索有着非同寻常的作用，同时其特殊的性能更用于发展不同类型的器件。相比普通薄膜，大面积薄膜具有更重要的应用前景，但是其制备技术、生长设备、基片以及过渡层材料和技术都还需要进一步提高和改进。

尤其需要指出的是，在研究高温超导体输运特性方面，薄膜是极其重要不可或缺的研究材料，如电阻率、Hall 效应、磁通动力学、光学性质等。这些研究工作已经取得了重要的研究成果。揭示出高温超导体的某些反常特性，如电阻和 Hall 系数的反常温度关系。这为探索高温超导体的内在本征特性和研究超导机理提供了重要线索。理解这些不同寻常的物性还可以发展出特殊形式的薄膜。

高温超导体和其他钙钛矿结构氧化物功能材料（如铁电体和 CMR 材料等）组成的异质结也是研究这些类材料中的电荷和电荷自旋关联的有效方法。迄今，已经观察到了一些新的效应，如电场效应、自旋极化电子的隧道效应等等。这种异质结研究在揭示高温超导体的超导序参量对称性、铁电



体的自发极化机理和CMR材料的自旋极化机制方面显示了重要作用。

至今，高质量的高温超导体薄膜都是在最佳掺杂附近区域取得的。为了完整地理解高温超导机制，欠掺杂和过掺杂区薄膜材料的制备和研究也是非常重要的。另外，目前，薄膜的制备和研究主要只是在空穴型高温超导体，电子型高温超导体薄膜的制备和研究还未很好地开展起来。事实上，电子型超导体的单晶难以生长，有些在热力学上为亚稳的电子型高温超导体在目前技术水平不可能生长出单晶，因而，薄膜的生长和研究更显重要，本章则结合我们的工作对此作了介绍。

随着科学和技术的发展，原子尺度和原子级平整的高温超导体和相关氧化物功能材料薄膜的生长和研究的重要性突现出来，这是目前和今后薄膜研究的重大任务。

高温超导体薄膜的研究有助于发展出新的材料和器件，发现出新的效应和现象。可以预期这个领域的研究工作将取得更多更重要的进展。

编写：赵柏儒（中国科学院物理研究所）

第6章　超导电子学应用

1　超导电子学简介

从1962年发现约瑟夫森效应以来，逐渐形成了一门新兴的学科分支——超导电子学。经过几十年的发展，这门学科的内容已经不再局限于与约瑟夫森效应相关的物理、器件和应用的研究（即所谓超导量子电子学范畴），而拓展到更为宽广的范围，包含了更为丰富的内容。人们对于超导体具有的所有性质在电子学中的应用都进行了广泛的探索，对各种可能发挥超导电优越性能的电子学器件都进行了深入的研究。在有关超导电性的各个分支学科中，超导电子学是与实际应用联系最为紧密的分支学科。一般说来，人们按工作电流的强弱将超导电性的应用分为两类，与超导电缆、超导磁体等需要承载很强电流的应用相比，超导电子学器件承载的电流很弱，因此习惯称前者为强电应用，后者为弱电应用。在弱电应用中，根据电子学器件的类型，又可以分为有源（active）和无源（passive）两类器件。前者需要有外加电源提供偏置，加以控制。而后者则无需外加电源。有源器件主要以约瑟夫森器件和超导量子干涉器件为代表，还包括超导晶体管等三端口器件；无源器件以超导微波器件为代表，如滤波器、谐振腔、天线等，同时还包括各种（无源）高能粒子（光子）探测器等等。

在超导电子学应用领域中起步最早、发展最快、涉及应用最广泛的当首推约瑟夫森器件和超导量子干涉器件（SQUID）的应用。早在1964年至1967年dc SQUID和rf SQUID相继问世，1973年就开始有rf SQUID商品出售。1980年代末期，dc SQUID也有了商业产品。由于SQUID是迄今为止探测微弱磁场或微小电流的最灵敏的器件（已接近于量子极限），灵敏度比其他手段要高出3～5个数量级，处于遥遥领先而不可替代的地位，加上又有体积小、速度快、能耗低等特点，很快就在科学仪器（磁强计、扫描磁场显微镜等）、计量基准（约瑟夫森电压基准、精密电压、电流比较测量等）、生物磁学（心磁仪、脑磁仪等）、地球物理（大地电磁勘测、地质航测、海底探测等）以及武器装备等领域得到广泛的应用。在未来的量子计算机中，约瑟夫森器件和SQUID也扮演着十分重要的角色。

高温超导体的发现，使得超导电子学的研究范围得到进一步的充实和扩展，为超导微波无源器件的研究和应用创造了极好的条件。由于超导转变温度大幅度提高，高温超导体可以在液氮温区工作，大大降低了制冷费用，使高温超导微波无源器件可以在不需要付出过大的制冷代价的条件下，得到远高于常规导体器件的性能。特别是微型制冷机的发展，为高温超导微波器件提供了可靠、轻便、快捷的制冷技术，极大地推动了超导微波器件的实际应用。目前，高温超导无源微波器件在卫星、通信、雷达、天文等诸多领域的应用都取得了突破性进展，特别是在移动通信领域，用高温超导滤波器、低噪声放大器和微型制冷机组成的高温超导微波子系统取代基站接收机前端的相应常规部件，极大地改善了移动通信基站的灵敏度和抗干扰能力。在美国已经形成一定批量的商业产品。种种迹象表明，超导微波无源器件已成为超导电子学的一个极为活跃的领域，有望在国民经济和社会生活中得到更加广泛的应用。

2　约瑟夫森效应和超导隧道结

2.1　约瑟夫森效应

1962年约瑟夫森（Josephson）预言，如果两块超导体中间有一薄的绝缘层，会出现电压为零的超导隧道电流 I_s，它与两块超导体中库珀对波函数的位相差 θ 有关，即

$$I_s = I_c \sin\theta \qquad (13.6\text{-}1)$$

I_c 是超导隧道结能经受的最大超导电流，即约瑟夫森结的临界电流。他进一步预言，如果结两端出现电压差 V，则相位差随时间变化，即

$$\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t = 2eV/\hbar \qquad (13.6\text{-}2)$$

这时超导电流将是振幅为 I_c，频率为 $f=2eV/h$ 的交变电流。这两个预言，被称为直流约瑟夫森效应（DC Josephson Effect）和交流约瑟夫森效应（AC Josephson Effect），它们为大量实验事实所证实。虽然这个预言是从微观理论分析量子力学隧穿得出的，但它有普遍性，适用于任何一种两个强超导体之间存在"弱连接"的情形。图13.6-1给出弱连接的八种情形。

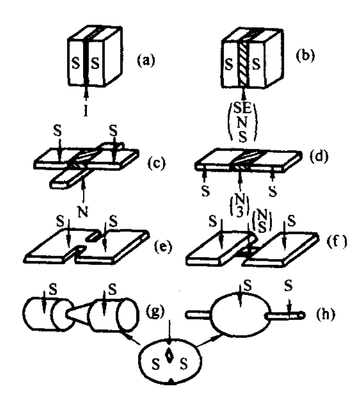


图13.6-1　不同类型的约瑟夫森结

（a）隧道结，即超导体-绝缘层-超导体三明治结构。剩下其它的是不同类型的弱连接，即直接（非隧道型）导电结构；（b）三明治结构；（c）邻近效应结；（d）离子注入桥；（e）Dayem桥；（f）厚度可变桥；（g）点接触结；（h）Clarke"焊滴"结。最后两种类型弱连接的导电区域显示在图中下方的圆圈内。S和S′表示两种不同临界参数的超导体；N表示正常金属或合金；SE表示半导体（通常掺杂浓度很高）；I表示绝缘层。图中的薄膜结构略去了基片

目前低温超导体的约瑟夫森结多为用Nb膜构成的SIS隧道结。采用Nb的原因，除了它的 T_c（约9 K）较高外，用它做成的结的性能比其他材料，如Pb、Al等更为稳定。利用真空镀膜（通常是磁控溅射）的方法镀上一层Nb膜作为底电极，再镀Al，然后引入氧气使Al氧化成 Al_2O_3 作为绝缘层。最后镀一层Nb膜作为顶电极。通过调节氧分压和氧化时间，可以得到不同厚度的绝缘层，从而改变临界电流的大小。

对于高温超导体，由于其相干长度非常的短，而且高温超导材料结构和化学成分复杂，在制备多层薄膜时，很难得到非常平整的界面，因此制备SIS类型的隧道结非常困难。



人们通过研究发展了多种制备高温超导约瑟夫森结的方法，包括有晶界型、SNS型、局部超导抑制型和本征型等等。

约瑟夫森效应的本质是超导波函数的量子隧穿。我们知道，在超导态超导体中的电子象Bose-Einstein凝聚一样凝聚到能量基态，整个超导体就可以用一个宏观的波函数来描述。根据量子力学，在一个势垒两侧的波函数可以进入势垒内，如两侧的超导波函数在内部相交，就会有超导电流流过。

2.2 约瑟夫森结的电阻分路结模型

电阻分路模型（Resistively Shunted Junction Model, RSJ Model）由McCumbe在1968年提出，自上个世纪70年代以来，RSJ模型被广泛应用于分析约瑟夫森结，特别是弱连接的动力学问题。实际使用的约瑟夫森器件总是放置在某一电路中。结的物理特性由其相应的电参量来体现。利用等效电路理论来分析约瑟夫森器件的物理行为是一种很有效的方法。描述约瑟夫森器件时，可以把它看成是一个理想的约瑟夫森结（只通过超流）与结电阻 R（R 是电压出现时的损耗）和结电容 C（C 是结中两个电极之间的电容）并联，总电流是三部分之和时，即

$$I = I_c\sin\theta + V/R + C\mathrm{d}V/\mathrm{d}t \qquad (13.6\text{-}3)$$

用式（13.6-2）消去 V，得到位相差 θ 的二阶微分方程，即

$$\mathrm{d}^2\theta/\mathrm{d}\tau^2 + Q^{-1}\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}\tau + \sin\theta = I/I_c \qquad (13.6\text{-}4)$$

上式中引入无量纲时间变量 $\tau = \omega_p t$，其中

$$\omega_p = (2eI_c/\hbar C)^{1/2} \qquad (13.6\text{-}5)$$

是结的等离子体频率，Q 是品质因子，即

$$Q = \omega_p RC = \beta_c^{1/2} \qquad (13.6\text{-}6)$$

β_c 是McCumber引入的阻尼参数或称回滞参数。对于小电容的情况，$\beta_c \ll 1$。是过阻尼结，式（13.6-6）可以近似写成

$$\frac{I}{I_c} = \frac{\hbar}{2eI_cR}\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} + \sin\theta \qquad (13.6\text{-}7)$$

当 $I > I_c$ 时，结两端出现电压 V（t），它是时间的函数，直流测量得到的电压是 V（t）的平均值 $\overline{V}$，其值为

$$\frac{\overline{V}}{RI_c} = \sqrt{\left(\frac{I}{I_c}\right)^2 - 1} \qquad (13.6\text{-}8)$$

当电容不能忽略，$\beta_c > 1$ 时，结是欠阻尼的情形，这时I-V曲线要从式（13.6-4）得到，此式无解析解，要用数值计算求解。

2.3 热涨落的影响

当热涨落 K_BT 可与约瑟夫森耦合能 $E_J = \hbar I_c/$（$2e$）相比时，必须考虑热涨落的影响。只有当 $E_J \gg k_BT$，$I_c \gg 2ek_BT/\hbar$ 时（$2ek_B/\hbar$：0.04 $\mu A\cdot K^{-1}$），可以忽略热涨落效应。对于过阻尼结，在考虑热涨落以后，结的平均电压与参数 u 有关，$u = 2E_J/k_BT = \hbar I_c/$（$ek_BT$）是约瑟夫森耦合能与热能的比值。热涨落使过阻尼结的 $I \sim V$ 特性圆拱化，电流在无热涨落情况的 I_c 值以下就出现电压，实际上在有限温度下，无论电流多小，结上的平均电压都不等于零。电阻来自热激活的相位滑移过程。对于欠阻尼的结，$I \sim V$ 曲线有回滞，热涨落使原来无热涨落时的临界电流值减小。热涨落的结果是使欠阻尼结的 $I \sim V$ 特性的回滞“缩小”，直到不再出现回滞。

2.4 射频场对结的作用

约瑟夫森结在射频辐照下出现恒电压电流台阶，称夏皮罗（Shapiro）台阶，如果辐照频率为 ω_1，出现夏皮罗台阶的电压值为 $V_n = n\hbar\omega_1/2e$。

如果在约瑟夫森结上加直流电压和交流电压 $V = V_0 + V_1\cos\omega_1 t$，用相位差 θ 与电压的关系代入并积分，得到

$$\theta = \theta_0 + \omega_J t + (2eV_1/\hbar\omega_1)\sin\omega_1 t \qquad (13.6\text{-}9)$$

θ_0 为积分常数，$\omega_J = 2eV_0/\hbar$ 是约瑟夫森频率，将此式代入 $I_s = I_c\sin\theta$，并按Bessel函数展开，得到

$$I_s = I_c\sum(-1)^n J_n(2eV_1/\hbar\omega_1)\sin(\theta_0 + \omega_J t - n\omega_1 t) \qquad (13.6\text{-}10)$$

当 $\omega_J = n\omega_1$ 时，即在电压等于 $n\hbar\omega_1/$（$2e$）时，出现直流分量，电流台阶的高度为

$$I_n = 2I_c\,|\,J_n(2eV_1/\hbar\omega_1)\,| \qquad (13.6\text{-}11)$$

J_n 是 n 级Bessel函数。

2.5 磁场的影响

如果沿约瑟夫森结的平面加一磁场 H_y，在磁场的影响下隧道电流是空间调制的（图13.6-2）：

$$J_s(x) = J_c\sin\left(\frac{2e}{\hbar}dH_{yx} + \theta_0\right) \qquad (13.6\text{-}12)$$

其中，$t =$（$2\lambda_L + d$），d 是势垒层厚度，λ_L 是伦敦穿透深度。总的隧道电流是磁通量子 Φ_0（$\Phi_0 = \hbar/2e \approx 2.07 \times 10^{-15}$ Wb）的周期函数。

$$I_c(\Phi_J) = I_c(0)\,|\sin(\pi\Phi_J/\Phi_0)/(\pi\Phi_J/\Phi_0)\,| \qquad (13.6\text{-}13)$$

其中，$\Phi_J = H_yLt$ 是约瑟夫森结区的磁通。

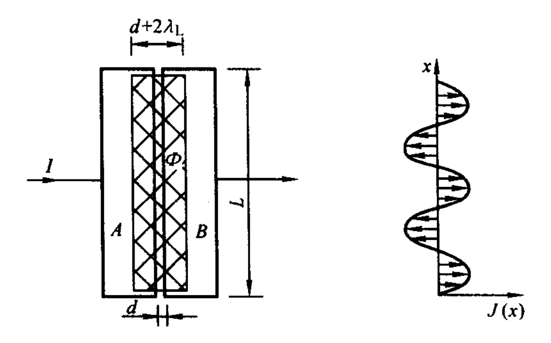


图13.6-2 约瑟夫森结的几何结构及外磁场对超流的调制

约瑟夫森结的超流与外磁通的关系与光学中的“单缝”衍射图样相似，如图13.6-3所示。这一相似的本质是超导电子的宏观波动性，超导体是宏观量子态，磁通引起超导电子相位变化，使超流发生调制。利用约瑟夫森结的超流随磁通的变化，可以检测磁场。但因为能引起单结相位变化的有效面积很小，因此即使能分辨一个周期 Φ_0 的千分之一变化，也只能测出 10^{-6} T的磁场变化。如果采用一个超导环路，在其中分开放置两个约瑟夫森结，则可以大大提高有效磁通面积，从而可以分辨微弱的磁场变化。

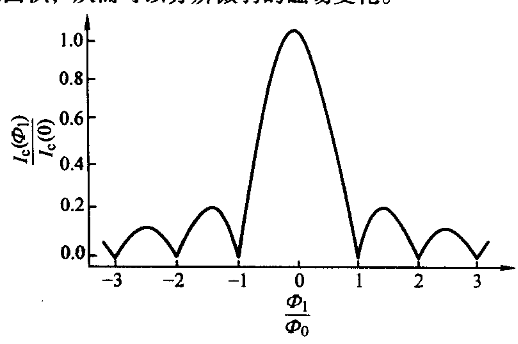


图13.6-3 约瑟夫森超流随磁通的变化类似光学单缝夫朗霍夫衍射图样



3　超导量子干涉器件（SQUID）

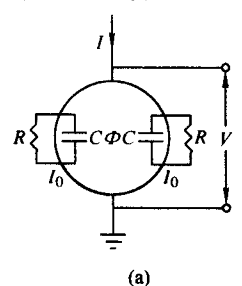
3.1　超导量子干涉器件

超导量子干涉器件（Superconducting Quantum Interference Device, SQUID）是根据超导量子干涉效应发展起来的新型量子器件，它结合了磁通量子化（Flux Quantization）和约瑟夫森隧穿两个物理现象。磁通量子化现象由 F. London 预言，接着于1961年在实验上分别被 Deaver 和 Fairbank 以及 Doll 和 Näbauer 观察到。他们揭示出闭合的超导环内的磁通是磁通量子 $\Phi_0 = h/2e \approx 2.07\times10^{-15}$ Wb 的整数倍。这里 $h = 2\pi\hbar$ 是普朗克常数，e 是电子电荷。磁通量子化起因于绕超导环一周宏观波函数 $\Psi(\check{r}, t) = |\Psi(\check{r}, t)|\exp[i\varphi(\check{r}, t)]$ 必须保持单值性。在没有施加外场和电流的情况下，对所有超导环里的库珀对来说，它们的位相 $\varphi(\check{r}, t)$ 取相同值。然而当环内穿过磁通时，绕环一圈位相改变 $2\pi n$，这里 n 是包含在环内的磁通量子的数目。

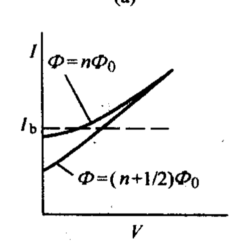
3.2　dc SQUID

如果在一个超导环路中插入两个约瑟夫森结，形成双结并联电路，如图13.6-4a所示，这种构型的最大超流与环所包围的磁通 Φ 满足的关系为

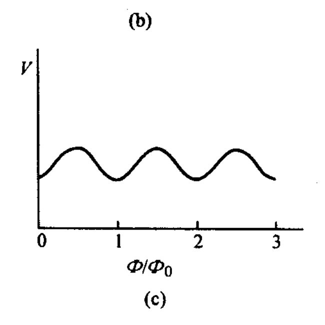
$$I_c(\Phi) = 2I_c\,|\cos(\pi\Phi/\Phi_0)| \qquad (13.6\text{-}14)$$



(a)



(b)

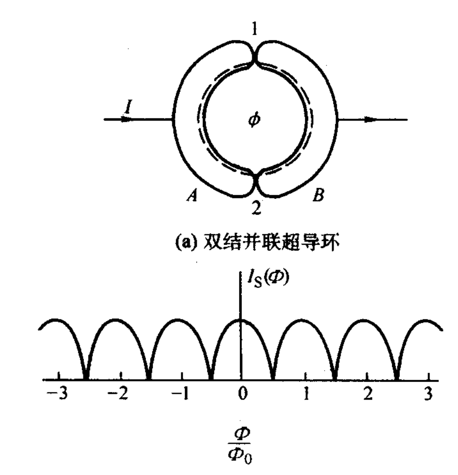


(c)

图13.6-4　dc SQUID

(a) 示意图；(b) 外加磁通为整数和半整数时的电流-电压特性曲线；工作点设在偏置电流 I_b；(c) 偏置电流不变时，电压-磁通曲线

其中，I_c 是受约瑟夫森结区磁通 Φ_J 调制的临界电流。在外磁场不大的情况下，$\Phi_J \ll \Phi_0$，那么 $I_c = I_c(0)$，$I_c(0)$ 是一个约瑟夫森结在无外磁场时的临界电流。双结并联超导环的最大超流是环所包围的磁通 Φ 的周期函数，周期为磁通量子 Φ_0。这是类似于光学双缝干涉的图样，见图13.6-5，它是磁通调制两个约瑟夫森结的相位，产生干涉的结果。如果环的面积为0.1 cm^2，干涉图样的一个周期对应的磁场变化约 10^{-10} T，如能做到千分之一周期的分辨率，相当于可以检测 10^{-13} T磁场的变化。实际的器件是工作在有电压的状态，加的直流偏置电流稍稍大于双结并联临界电流值，器件两端电压随环内磁通周期变化。因为双结器件偏置电流是直流，所以称之为直流超导量子干涉器件（dc SQUID）。



(a) 双结并联超导环

(b) 它的总超流随环磁通周期变化

图13.6-5　含双结并联的超导环的总超导电流随环磁通周期变化

当 dc SQUID 没有并联任何电阻或者尽管有并联电阻但电阻值很大时，阻尼参数 $\beta_c > 1$，一般说来，此时约瑟夫森结的 I-V 特性曲线出现回滞。如图13.6-6箭头所示过程，偏置电流从零开始增长，当到达接近临界电流时，结两端电压从零突变至 $2\Delta/e$；在电流减少至某一非常小的值之前，电压值保持不变，此后电压突变至零。

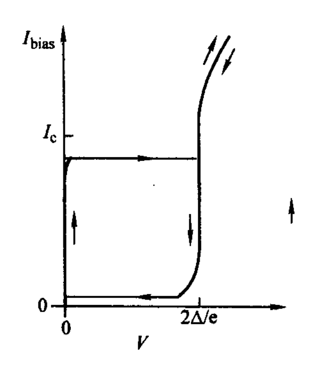


图13.6-6　dc SQUID I-V 回滞曲线，箭头表示所加偏置电流过程

当 $\beta_c < 1$ 时，I-V 特性曲线由 $V = R(I^2 - I_c^2)^{1/2}$ 决定。当 $I \gg I_c$ 时，V 趋近于 IR。并联电阻是电路产生尼奎斯（Nyquist）噪声的根源，其噪声谱密度为 $S_I(f) = 4k_BT/R$，这里 k_B 是玻尔兹曼常数。尼奎斯噪声使得 SQUID 在低电压下的 I-V 特性曲线圆拱化，减小临界电流；在 SQUID 两端有电压的情况下，噪声电流会导致电压噪声的产生。

当 dc SQUID 加上一个合适的偏置电流（通常选取 I 略大于 SQUID 的临界电流 $2I_c$，这时输出电压有最大的调制幅度），改变外加磁通会使 SQUID 两端的电压在两个极值之间变化，产生周期为 Φ_0 的振荡，如图13.6-4c所示。当 $\Phi \approx (2n+1)\Phi_0/4$ 时，一个微弱的磁通变化 $\delta\Phi \ll \Phi_0$ 会使 SQUID 得到最大的电压输出，此时外加磁通与 SQUID 电压之间的转换系数 $V_\Phi = \left|\left(\frac{\partial V}{\partial \Phi}\right)_I\right|$ 最大。在这个范围内，输出电



压与外加磁通近似于线性关系变化，即 $\delta V = V_\Phi \delta\Phi$。详细的计算机模拟显示，为使响应优化，$\beta_c$ 应取略小于 SQUID 刚要出现回滞现象的值，$\beta_L = 2LI_c/\Phi_0 = 1$，这里 L 是环电感，I_c 是每个结的临界电流。这时，外加磁通为 $(2n+1)\Phi_0/2$ 时的临界电流是 $n\Phi_0$ 时的一半。传输函数为

$$V_\Phi \approx R/L \approx 1/(\pi LC)^{1/2} \tag{13.6-15}$$

这里我们设定 $\beta_c = \beta_L = 1$。

并联电阻的尼奎斯噪声给 SQUID 的电感设定了一个上限，即 $\Phi_0^2/2L \gg 2\pi k_B T$。除非这个条件能够得到满足，否则观测不到量子干涉现象。尼奎斯噪声引入了电压白噪声，其噪声谱密度 $S_V(f)$ 与磁通噪声谱密度 $S_\Phi(f)$ 关系为 $S_\Phi(f) = S_V(f)/V_\Phi^2$。在优化条件下，发现

$$S_\Phi(f) \approx 16k_B TL^2/R \tag{13.6-16}$$

我们常用噪声能量来描述 SQUID

$$\varepsilon(f) = S_\Phi(f)/2L \tag{13.6-17}$$

当 $\beta_c = \beta_L = 1$ 时

$$\varepsilon(f) \approx 9k_B TL/R \approx 16k_B T(LC)^{1/2} \tag{13.6-18}$$

研究发现很多低温 SQUID 的白噪声与这些公式符合得很好。

dc SQUID 的磁通噪声一般可以做到 $10^{-5}\,\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$，磁通—电压传输函数 $\approx 10\ \mu\text{V}/\Phi_0$。所以 SQUID 电子学测试系统中的前置放大器的噪声必须小于大约 $0.1\text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$。dc SQUID 的典型电子学线路如图 13.6-7 所示，用磁通调制和锁定模式。磁通信号输入到 SQUID 环孔，同时，为了增加仪器的灵敏度和使仪器响应线性化，用大约 100 kHz 的低频信号调制环孔内的磁通。环孔磁通引起器件两端电压变化，经过阻抗变换，进入低噪声前置放大器，相敏检波后，反馈到 SQUID 器件，以保证精确地抵消外磁通的变化，使系统锁定在初始状态，保持磁通-电压传输函数处于最大值，并使响应线性化，反馈电阻 R_f 上的电压正比于外磁通变化的幅度。

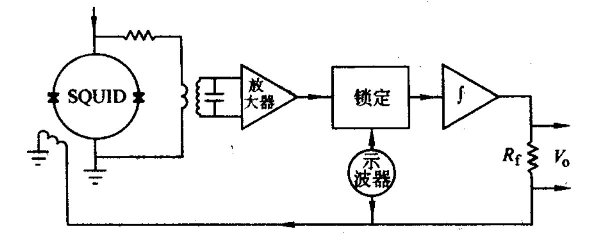


图 13.6-7 dc SQUID 的调制和反馈电路

3.3 rf SQUID

射频超导量子干涉器件（rf SQUID）由含有单结的超导环构成，通过互感 $M = k(LL_T)^{1/2}$ 超导环电感 L 与射频偏置的谐振槽路电感 L_T 耦合，见图 13.6-8。谐振槽路在接近谐振点由振荡电流驱动，谐振频率为 $f_0 = \omega_0/2\pi$，变化范围可以从 20 MHz 到 10 GHz。如果用电阻 R_T 代表谐振槽路的损耗，则无负载时槽路的品质因子 $Q_0 = \omega_0 L_T/R_T$。包括 SQUID 在内整个器件谐振时，振荡的偏置电流 $I_{rf}\sin(\omega_{rf}t)$ 导致槽路电感产生电流 $I_T\sin(\omega_{rf}t) = QI_{rf}\sin(\omega_{rf}t)$，这里 Q 是槽路负载时的品质因子。SQUID 环孔内的峰值射频磁通为 $\Phi_{rf} = MI_T$。谐振槽路连接前置放大器用来读出 SQUID 环孔内的外加磁通，输出的射频电压 $V_T\sin(\omega_{rf}t)$ 的幅值是外加磁通 Φ 的周期性函数，周期为 Φ_0。

我们简单描述 rf SQUID 的行为。首先假设结的阻尼足够大能够消除回滞。由磁通量子化，有

$$\theta + 2\pi\Phi_T/\Phi_0 = 2\pi n \tag{13.6-19}$$

Φ_T 为环内总磁通，这里 n 为整数。反过来，结两端的位相

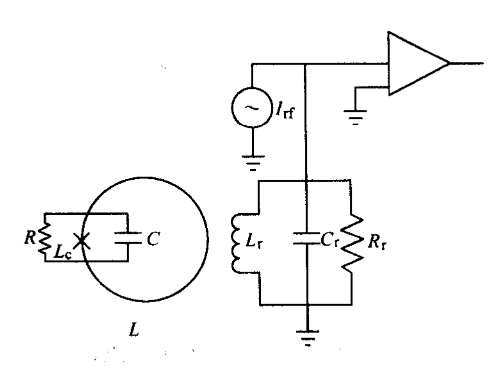


图 13.6-8 rf SQUID 与谐振槽路耦合，工作点设定在射频电流幅值为 I_{rf}

差 θ 决定了环上的超导电流

$$I = -I_c\sin(2\pi\Phi_T/\Phi_0) \tag{13.6-20}$$

因此环内的总磁通可以写成

$$\Phi_T = \Phi - LI_c\sin(2\pi\Phi_T/\Phi_0) \tag{13.6-21}$$

由上式，rf SQUID 有两种不同的工作模式。对于 $\beta'_L = 2\pi LI_c/\Phi_0 < 1$，斜率 $d\Phi_T/d\Phi = 1/[1 + \beta'_L\cos(2\pi LI_c/\Phi_0)]$ 总为正值，$\Phi_T - \Phi$ 曲线无回滞，这种模式称“色散”模式或“电感”模式。另一方面，对于 $\beta'_L > 1$ 时，有些区域 $d\Phi_T/d\Phi$ 为正，有些区域为负或发散，因此器件在不同磁通态（这里指 SQUID 在无能量耗散的量子态和有能量耗散态）之间转变，如图 13.6-9 所示，这种模式称“回滞”模式或“耗散”模式。

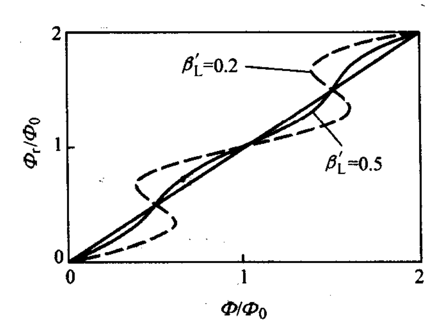


图 13.6-9 无噪声时，工作在色散模式（$\beta'_L = 0.5$）和回滞模式（$\beta'_L = 2$）下穿过 rf SQUID 总磁通与外加磁通的关系

在“回滞”模式下，周期性的耗散反过来会调制谐振槽路的 Q 值。因此，当幅值为常数的偏置电流驱动槽路至谐振点时，输出的射频电压是 Φ 的周期性函数。图 13.6-10 显示外加磁通分别为 $n\Phi_0$ 和 $(n+1/2)\Phi_0$ 时，槽路射频电压幅值-射频驱动电流幅值。图中“台阶”的特征很明显，在合适的射频偏置电流下，它们会随着外加磁通的变化而变化。由于热噪声的原因台阶处斜率不为零。详细的分析显示应取 $k^2Q \approx 1$ 以使器件优化。此时，磁通－电压传输系数为

$$\partial V_T/\partial\Phi \approx \omega_{rf}(QL_T/L)^{1/2} \approx \omega_{rf}(L_T/L)^{1/2}/k \tag{13.6-22}$$

器件的内禀噪声能量为

$$\varepsilon(f) \approx LI_c^2\Gamma^{4/3}/2\omega_{rf} \tag{13.6-23}$$

在“色散”模式下工作，rf SQUID 的行为像是一个对磁通敏感的电感。当谐振槽路工作在非谐振状态时，SQUID 磁通的改变会影响槽路的谐振频率，在驱动电流的幅值和频率不变的情况下，导致谐振槽路的射频电压随外加磁通周期性变化。在射频电压-射频驱动电流图中，“台阶”的特征非常像“回滞”模式中的情况。然而，当 $kQ^2\beta'_L > 1$ 时，即谐振槽路与 SQUID 之间耦合非常强和 Q 值大，谐振曲线 $V_T(f)$

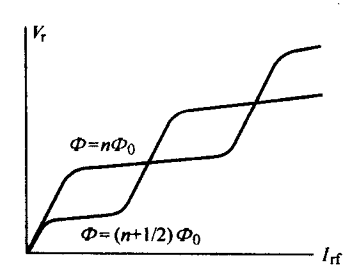


图 13.6-10 外加磁通分别为 Φ_0 和 $(n+1/2)\Phi_0$ 时，槽路射频电压幅值随射频驱动电流幅值变化的曲线

与外加磁通 Φ 是非线性关系（非对称和多值）。偏置电流频率设定在接近斜率极大处时，传输系数变得任意大，代价是减少了器件的频宽和强烈依赖 SQUID 的参数。实际上，选择合适的失谐值，可以得到很高的$\partial V_T/\partial\Phi$，同时器件也有宽的频宽和较好的稳定性。

rf SQUID 的电子学线路与 dc SQUID 的类似，图 13.6-11 是 rf SQUID 线路的原理图，也是用磁通调制和反馈锁定的工作模式。SQUID 输出 V_{rf} 经射频放大后，进行整流得到低频调制信号，再送入锁相放大器，并经反馈电阻 R_f 将反馈电流加到谐振槽路上，使锁定在起始的工作点。

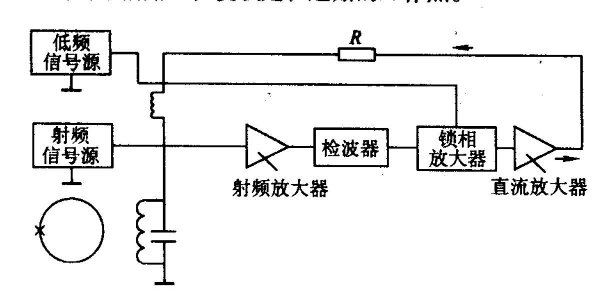


图 13.6-11 rf SQUID 的电子线路原理图

3.4 约瑟夫森结及 SQUID 的应用

约瑟夫森效应和 SQUID 器件发现以后，立即得到科学家们的广泛重视，因为它的出现预示了新的应用领域的开拓。基于超导约瑟夫森结和 SQUID 的器件和电路具有灵敏度高、速度快和能耗低等特点，可以制备出具有性能远优于常规器件的高性能器件。在诸如科学试验、通信、灵敏检测、军事和医学等领域有着重要的应用。下面就这些应用作简要的叙述。

3.4.1 超导混频器

基于约瑟夫森结的应用包括有数字电路等高速应用，高频应用主要是混频器。另外一个大的方面就是在计量学上的应用。

对于混频器而言，主要是利用约瑟夫森结的 I-V 曲线的高度非线性而实现谐波混频。从数学上看，当结上的电压包含有偏置电压 V_{bias}，接收的信号电压 $V_s=V_s\cos(\omega_s t)$，$V_{LO}=V_{LO}\cos(\omega_{LO}t)$，因此结上的电流可以按电压展开

$$\begin{aligned}I(V)&=a_1V+a_2V^2+a_3V^3+\cdots\\&=a_1[V_{bias}+V_S\cos(\omega_s t)+V_{LO}\cos(\omega_{LO}t)]+\\&\quad a_2[V_{bias}+V_S\cos(\omega_s t)+V_{LO}\cos(\omega_{LO}t)]^2+\\&\quad+a_3[V_{bias}+V_S\cos(\omega_s t)+V_{LO}\cos(\omega_{LO}t)]^3+\cdots\end{aligned}$$

显然可以看到其中有 $\omega_{if}=|\omega_{LO}-\omega_S|$ 和 $\omega_i=|2\omega_{LO}-\omega_S|$ 等信号，这样高频的信号可以变成容易处理的中频信号。

对于混频器，混频的效率与混频元件的非线性性之间存着很强烈的依赖关系。利用超导混频器可以在从微波到太赫兹的范围内较好地实现混频。目前超导混频器主要用在射电天文领域。约瑟夫森混频器的优点是具有正弦电流－相位关系，产生有效的混频过程，输入信号的高次谐波可以被激励起来。例如一个 891 GHz（HCN 激光）远红外线与一个微波振荡 1.08 GHz 的第 825 次谐波混频。而对于普通混频器，10 次谐波混频就很困难。此外，采用约瑟夫森自振荡混频，可以做成频率快速可调的接收机。

除了约瑟夫森结的混频之外，与约瑟夫森隧道结类似的准粒子隧穿的 SIS 结也被用作为超导混频器并有很多应用。同样也是利用其 I-V 曲线的高度非线性。由于超导的混频器是利用量子效应导致的非线性特征，可称为量子混频器。值得注意的是与经典的混频器相比，超导混频器可以有增益[20]，这可以减小后面放大器噪声的影响。增益的产生可以理解为光子对准粒子隧穿有帮助作用。

准粒子隧穿的 SIS 结，还可以在准粒子和光子探测中应用。这是由于超导能隙很小，外界的粒子或光子很容易使大量的准粒子激发，并产生隧穿，从而有效地测量。

3.4.2 约瑟夫森结电压标准

约瑟夫森结是一种宏观量子器件，结电流与位相差有关，而位相差随时间的变化与结电压有关，所以它是一个理想的频率-电压转换器。若结两端加直流电压 V，则产生频率为 f 的高频振荡电流，振荡频率 f 与电压 V 之比仅由基本常数 e/h 确定，$f/V=2e/h=484$ GHz/mV，h 为普朗克常量，e 是电子电荷。如果频率为 f_e 的外部振荡电流加到结上，结的振荡会锁定到外加频率上，这时，在约瑟夫森结的 I-V 特性上出现一系列的恒电压台阶。它提供了一个非常稳定的参考电压，不需要任何人为的标准，而可以在任何地方复制，而且不受环境和所制材料的影响。在 1993 年，我国航天部第二计量测试研究中心建立的 10 V 约瑟夫森电基准和国家计量科学研究院建立的 1 V 约瑟夫森电压基准的不确定度都小于 10^{-8}。目前的电压标准器件包含有上万的约瑟夫森结的阵列，在几十 GHz 的微波辐照下，可以产生 10 V 的电压信号。约瑟夫森结用 Nb/AlO$_x$/Nb 技术制备，以保证结的性能的稳定性。

更进一步，人们又提出了可编程电压标准的概念。通过偏置使每一个结可处于 $V=n\phi_0$ $(n=-1, 0, 1)$ 这三个状态，再利用二进制的方式将 N 个约瑟夫森结分成组，这样从 0 到 $N\phi_0$ 的电压都可以产生。利用数字合成的方式就可以非常精确的生成各种电压波形。每个结可以很快地设定（$<1\ \mu s$），这样可以作为高精度地波形合成器。通过调节微波频率，可进一步提高波形地电压精度。

3.4.3 SQUID 磁强计应用

SQUID 器件的应用也是多方面的，其主要的功能是作为一个非常灵敏的磁通变换器，其分辨率达到 10^{-31} JHz$^{-1/2}$，磁场的分辨率可以达到 10^{-15} T Hz$^{-1/2}$。由于磁电的相互关系，SQUID 也可以用来探测很弱的电流、电压信号。除此之外还有两个特点也非常重要，一是在从直流到 MHz 范围内有很一致的频响（这是因为 SQUID 测量的是磁通，而不是磁通的变化率），二是有很宽的动态范围（$>10^7$）。

生物磁研究是指通过测量和研究人体产生的各种起源的磁性并寻求临床诊断发现的方法。生物磁可产生于体内的磁性粒子、生物机能产生的铁粒子流，对应诸如神经信号的传输、（心脏）肌肉的活动、大脑皮层的反应等。生物磁性通常很弱在 $10^{-9}\sim10^{-14}$T 量级，频率从直流到约 1 kHz。这正是 SQUID 能发挥作用的地方。从电磁学中人们都知道，电与磁是相关的，有电流就有对应的磁信号，如对应心电有心磁、对应脑电有脑磁。从物理上说，矢量磁场的测量可以提供比标量的电势测量更多的信息，例如在研究心脏活动时，



有可能存在闭合的电流不能为心电所检测到，但心磁是可以的。因此，生物磁测量有可能成为目前已存检测手段的一个有效补充。

目前一个较多的应用是脑磁图和心磁图的测量。到1998年，全世界有超过50台的SQUID脑磁图仪投入研究使用，最多的包含300个SQUID通道，研究大脑各部的功能、癫痫病人的发病区等等。目前在脑磁图仪中，主要采用低温超导SQUID，因其灵敏度和稳定性都比高温超导SQUID好。

心磁的研究近年来发展迅速，心磁的信号比脑磁强1～2个量级。从临床上看，心磁测量可以比心电提供更多的信息，在评估心脏疾病方面有优势。目前因心脏疾病致命的病人中，有多达40%的病人心电并无异常。采用多通道的系统，可以实时的将心磁强度分布显示出来，这可能使其成为临床诊断上的一个有力工具。目前心磁图仪从技术上来说没有主要的障碍，但如何积累足够的数据，使得测量结果能有清楚的解释，并建立与心脏疾病之间的对应关系是需要解决的问题。对心磁测量，高温超导SQUID的灵敏度可以达到要求，但在制作多通道、抗干扰强的心磁测量系统方面，低温超导显得更有优势。

SQUID的另一个主要应用领域是在无损检测中的应用。其中一部分应用是直接探测待测部件中的磁场的变化。例如金属材料的腐蚀、钢铁中的应变产生的磁信号异常等。另一部分应用涉及到外加一个激励场，利用SQUID探测激励场的变化。对于无损检测应用，SQUID的优点之一是高的磁场灵敏度，另一个优点是能够测量低频信号。涡流法无损检测中，外加交变场在待测物件中激励涡流，频率高则不能穿透很深，使深层缺陷检测不到，但频率低时、普通的感应探头不灵敏。SQUID由于是测量磁场而不是磁场变化率，响应从直流到MHz一样，因而具有常规方法不具有的优点。在德国，已经利用SQUID涡流无损检测方法来检测飞机轮子金属框中的裂纹。另外还在研究检测高速发动机叶片中的杂质等。由于这些测量是在无屏蔽的环境中，对SQUID器件的灵敏度要求不是太高，目前多用高温超导SQUID器件。

如果将SQUID器件或探测线圈做的很小，提高空间分辨率，则成为SQUID显微镜。随着技术的改进，室温样品与探测线圈之间的距离可以缩至20 μm。对于低温μm显微镜，空间分辨率可以达到1 μm。除了在科学研究中的应用之外，SQUID显微镜一个实际应用是检测集成电路芯片中的短路电流。

由于SQUID对低频信号的测量能力，人们在利用SQUID进行NMR测量方面也进行了不少研究。国际上对于SQUID器件在NMR（包括核四极矩共振NQR）和MRI等方面的应用进行了许多基础性研究，显示其在多方面的应用前景。例如液体中质子的NMR信号的测量、非常窄的谱线的获得、分子间核自旋的标量耦合的检测、非常小样品的NMR测量等等。而且通过不同编码方式得到的活体或生物体的二维图像。这些研究进展已经使得人们提出了MicroTesla NMR（或MRI）的概念，并正进一步向更加实用的方向推进。

由于SQUID的超强灵敏性，已经在许多方面进行了应用探索。如电测量中的皮伏测量；潜艇探测；地质研究中的探矿、地震引起的磁变化；科学实验中的磁单极子、中微子的探测等等。

SQUID应用中的一个重要问题就是如何避免环境的干扰。对于脑磁这样非常灵敏的测量，需用磁屏蔽。但好的磁屏蔽非常昂贵，许多应用中都采用梯度计，通过将探测线圈反绕组合相连，可组成不同阶数的梯度计，能对环境干扰有效地抑制。对于低温超导体，用Nb线可以很方便地绕制成梯度探测线圈。对于高温超导体，没有合适的超导线，因此只能采用电子学梯度计或平面梯度计。此外还可以采用补偿线圈的方式，将外界干扰实时补偿掉，但系统相对较为复杂。

约瑟夫森结和SQUID的一个最新应用的热点，是利用超导器件来实现量子计算的量子比特（qubit）。由于超导所具有的宏观量子特性，使得超导的qubit有许多的优点：作为固体器件容易做成包含许多qubit的集成器件、哈密顿量可以通过调节器件参数来控制、相比其它的固体器件有较长的相干时间、初态很容易制备、通过外磁场等可以控制qubit之间的相互作用、可实现非破坏性的一次测量等。目前在固体的qubit方案中，超导qubit的研究进展最快，不但实现了单个qubit的操控，而且还实现了两个qubit的纠缠和如CNOT门等。这些都是量子计算的最基本单元和操作，这方面的研究对于探索实现量子计算有非常重要的意义。

3.4.4 超导数字电路

约瑟夫森效应发现以后，人们利用约瑟夫森结在零电压态和能隙电压态之间的快速转换来实现“0”和“1”状态。它的优点在于：(1) 开关时间只取决于结的容抗，可以低于ps；(2) 输出电压高；(3) 功率损耗小，一次快速开关期间消耗能量小于10^{-13} J。而目前比较关注的是利用包含有约瑟夫森结的环中的磁通量子作为“0”和“1”状态来做数字电路，即“单磁通量子器件”—SFQ（single-flux-quantum）。将在下一节做专门介绍。

4 单磁通量子器件（SFQ）

自从约瑟夫森效应发现以后，人们就一直期望用它来做逻辑电路。结上的零电压和有电压状态很自然地可作为0和1态。之所以考虑基于约瑟夫森结的快速逻辑电路是由于以下几个方面的考虑：(1) 超导的微带传输线可以接近光速传输皮秒量级的波形，而且衰减和散射都很低，因此超导线可作为芯片内部的连线；(2) 约瑟夫森结可以作为快速（皮秒量级）的开关，并且结与传输线之间的阻抗可以匹配；(3) 由于约瑟夫森结所需的电压较低（约3 mV），因此即便阻抗低（约10 Ω），在约瑟夫森结上面的能耗仍然可以保持很低。基于这些考虑，普遍认为可以利用超导约瑟夫森结制备具有低能耗并且高度密集的集成电路，进而可减少芯片内的信号传输延迟至本征的极限，达到提高速度的目的。

在上世纪70和80年代，包括美国IBM公司、日本政府部门都组织了大规模的研究项目，以发展基于超导约瑟夫森结的集成电路，但最后都没有导致实用化。这其中的原因是多方面的，一个原因可能是由于这些设计都采取了上面所说的电压状态逻辑电路，基本的约瑟夫森结单元都是工作在所谓回滞状态，即约瑟夫森结的I-V曲线在升降电流时是有回滞的。这样带来的一个问题就是尽管零电压到有电压状态的转换速度可以很快（皮秒量级），即先将结偏置在I_b略小于临界电流I_C的值，电流稍作增加，则从0→1态。但是当需要重新置零时，电流必须完全回到零，而且还要避免电流回零的过冲到相反方向上，因此所需的时间较长，因而限制了最大可能的时钟频率。此外，周期性地重置约瑟夫森结到零态，需要的rf电流可能会较大。由于这些理由，利用电压态的逻辑操作的频率大概在几个GHz，与半导体相比并无优势可言。

在超导器件中除了利用电压态的逻辑电路外，还可以利用磁通状态来做逻辑操作。一个超导的回路中的磁通量总是磁通量子的整数倍，可以利用磁通的有无作为逻辑操作的0或1态。如果在回路中有约瑟夫森结，则当超过其临界电流时，一个单磁通就会穿过约瑟夫森结。基于这样的过程可以使单磁通量子受控地通过约瑟夫森结，从一个超导回路向另一个超导回路运动。这就是所谓的“单磁通量子器件”（single-flux-quantum）的最基本概念。



SFQ的概念在上世纪70年代就提出来了，多年来，人们提出了许多方案。近年来的研究主要集中在由莫斯科大学在上世纪80年代提出的“快速磁通量子器件——RSFQ”(Rapid-Single-Flux-Quantum)上。

在RSFQ中，逻辑器件之间的信息传输，或者通过微带线，或者通过有源的约瑟夫森传输线以无阻的形式传输一个电压脉冲。电压脉冲 $V(t)$ 是磁通穿过约瑟夫森结时产生的，满足

$$\int v(t)\mathrm{d}t = \Phi_0 = 2.07\ \mathrm{mV \cdot ps} \qquad (13.6\text{-}24)$$

RSFQ的基础就是这样的电压脉冲可以通过最基本的电路产生，并加以复制、放大、存储和处理。其中最基本的电路是包含过阻尼（即无回滞）的约瑟夫森结，它与前面谈到的电压状态的逻辑电路中所用的具有回滞特点的约瑟夫森结具有很大区别。

RSFQ的方案出现之后，上世纪80年代末到90年代初的期间，莫斯科大学Likharev等人设计制作并测试了一些基本的简单RSFQ器件，结果显示速度可以达到100 GHz，并且预计如果采用的线宽从5 μm降至1 μm的话，速度可望提高至300 GHz，显示出了极大的优越性。当然在近20～30年中，半导体集成电路的发展也是非常的迅速，芯片的速度不断提高，因此RSFQ技术的优越性是否可以完全展现出来并真正地导致实用器件的出现，现在仍不完全清楚。造成这种情况的一个主要原因是由于在RSFQ的研发方面所投入的人力、物力、财力远远无法与半导体工业相比，因此RSFQ的潜能以及比之与传统半导体技术的优劣还不完全清楚。不过无论如何，关于RSFQ的基本的科学问题以及制作、设计方面的进展，仍是超导电子学器件研究领域中一个值得关注的重要方面。

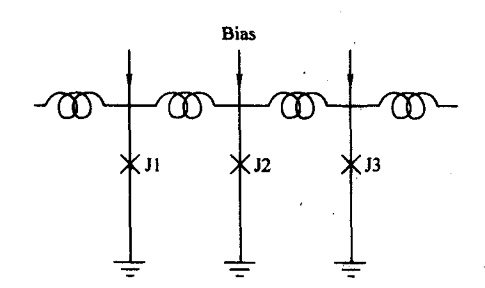


图13.6-12 一个简化的超导约瑟夫森传输线的电路示意图

约瑟夫森传输线是最简单的RSFQ线路，如图13.6-12所示，它用来将磁通量子从一个地方传到另一个地方。如果左边的回路中引入一个磁通量子，则相应的有电流在回路中流过。结 J_1 电流向上，而在结 J_2 中是向下的，电流大小为 Φ_0/L（L 为回路电感，这里忽略结的电感）。没有偏置电流时，磁通量子呆在原处，如果均匀偏置传输线，则偏置电流与原来的回路电流相加。在结 J_1 上电流相减，而在结 J_2 上电流相加。一旦超过 J_2 的临界电流，磁通就进入右边的回路，这个过程可以重复下去。操作的速度的大致估计可由磁通量子通过结的传输时间确定，在 $\Phi_0/I_c R_n$ 的量级，这里 R_n 是结的正常态电阻。

上面描述的理想约瑟夫森传输线只是传输信号，而不进行计算，仅作为一个例子来显示RSFQ的基本原理。到目前为止，人们已经设计了一整套相当全面的具有各种逻辑电路功能的RSFQ电路，有的也已制作出来，并且随着时间的推移，新的方案也会不断出现。美国纽约大学石溪分校的研究组已经制成了一个关于RSFQ各种基本单元设计的数据库，可以网上查询。

从约瑟夫森传输线中，可以对RSFQ线路设计中参数的选择有一个初步的了解。当电感太小时，磁通量子会变得非局域化，扩展到不止一个回路中，很小的电流可以使磁通量子运动。当电感增加时，磁通量子局域在一个回路中，移动磁通量子的电流也相应增加。在设计中，如果电感太小，则在单位长度内需要更多的结，导致更多的能量消耗和电路的复杂性。当电感太大，偏置电流的范围又限的太小，减小了制作线路的容忍度。通常一个折衷的选取是 $I_C L \approx \Phi_0/2$。偏置电流一般选在使磁通量子运动的阈值之上，但又低于临界电流，典型值为 $0.6I_C$。

对于RSFQ电路制作的关键是对于结的临界电流，以及小的电路电感和多层线路中连线的很好地控制。对于低温超导体，一般都采用Nb/AlO$_x$/Nb隧道结技术。通过改变Al的氧化条件，临界电流可以在较大范围内得到较好的控制。各个结性能的偏差可以达到百分之几之内。如临界电流密度在1 000 A/cm^{2}的量级，简单线路的频率可达20～30 GHz。如果要进一步提高速度，则要减小结的面积，从而提高 J_C。一般认为，J_C 达到20～50 kA/cm^2，结的尺度在0.8 μm，频率可以达到100 GHz。

对于高温超导体，由于其能隙较大，有可能使速度得到提升。但到目前为止，结的可重复性问题限制了其在RSFQ中的应用。此外采用边缘台阶结方式的高温超导约瑟夫森结带来较大的寄生电容，使得设计起来十分困难。

此外在复杂的电路中，往往需要用到多层技术。特别是RSFQ电路对电感的限制很严格，如果采用共面接地的方式，可以有效地减少电感。因此从这个角度上看，也需要多层的设计。低温超导结器件利用 SiO_2 作绝缘层，因而采用多层技术没有困难。而对于高温超导体，由于要求上层的超导薄膜也具有外延的特性，因此中间的绝缘层的制备成为一个很大的问题，要求具有与高温超导体相容的结构。而且还要注意到在存在台阶之处台阶边缘的斜坡坡度不能太大，以免在台阶处形成边缘结型弱连接。

RSFQ器件具有高速、低能耗的特点，人们已经设计出复杂的大规模的基于RSFQ的集成线路，并已经制备出了具有相当复杂程度的示范性器件。RSFQ的一个最有重要的显示性电路就是高速的模数转换器。最快的单个转换器的实验值达到20 GS·s^{-1}。这是迄今为止所有技术中最快的模数转换器。

更加复杂的RSFQ电路的方案和线路也已设计并实验。例如考虑到RSFQ的时钟速度与光纤中的数据传输速度的匹配，因此有人提出用RSFQ来做连接光纤两端的高速开关。RSFQ最富有雄心的应用是制作浮点运算达10^{15}次/秒的超高速计算。RSFQ可以用在处理器和连接这些处理器的高速网络中。RSFQ的低能耗显得很重要，因为这可以使处理器能高度密集的放置，从而减少了它们之间的通讯时间。

5 高温超导体本征结

5.1 层状高温超导体的本征约瑟夫森效应

目前已经发现的氧化物高温超导体大都是层状钙钛矿结构。普遍认为，其超导电性产生于铜氧平面层（CuO_2）内的配对载流子。在铜氧平面内载流子可以自由流动，该层表现出导体特征。在相邻铜氧层之间还有其他金属氧化物层（例如Bi：2212每个元胞中，除去厚度为0.3 nm的两个相邻CuO_2层外，还有1.2 nm的Bi-O层和Sr-O层），由于缺乏自由载流子，这些层呈现出绝缘体特征。由于在 c 轴方向超导相干长度远小于相邻铜氧平面层的间距，例如Bi：2212超导体的 $\xi_c(0)$ 小于0.1 nm，人们猜测超导载流子很有可能



是借助约瑟夫森效应，穿过原胞内的绝缘层打开超导通路的。1992 年德国科学家 Kleiner 及其合作者首先在 Bi：2212 单晶上用确凿的实验结果证实了人们的猜测：层状氧化物高温超导体沿 c 轴方向存在本征约瑟夫森结，正是依靠这种本征的约瑟夫森效应，实现沿 c 轴方向的超导电性。其后人们在各向异性相近的 Tl-系超导体以及各向异性较弱的 YBCO 中都得到了类似的实验结果。图 13.6-13 给出了一个具有代表性的模型，描述了 Bi：2212 超导体内部的这种本征约瑟夫森结的具体结构。图中用不同的圆点代表了晶格中不同的原子。其中金字塔形的五面体的各个顶点，代表氧原子，金字塔的底座平面就是所谓铜氧面，钙原子位于两个底座相对的平面中间，锶原子位于金字塔顶点旁边，塔顶上面有两层铋原子。

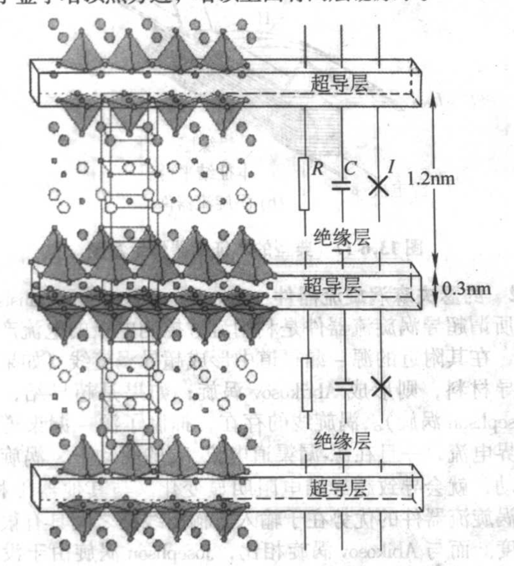


图 13.6-13　Bi：2212 晶体结构（左）和沿 c 轴方向的本征约瑟夫森结模型（右）

这个模型的要点是：

1）钙原子层及其上下两层铜氧面（厚度为 0.3 nm），共同构成了约瑟夫森结的超导电极（图 13.6-13 右图中标有超导层字样的部分）；

2）Bi-O 层和 Sr-O 层（厚度为 1.2 nm）构成了约瑟夫森结的绝缘层势垒（图 13.6-13 右图中标有绝缘层字样的部分）；

3）一个完整的 Bi：2212 单晶体可以看成由一系列（例如，n 个）约瑟夫森结串连堆垛而成的阵列，其中每个约瑟夫森结的厚度为 15 Å；

4）沿 c 轴方向的约瑟夫森电流密度 j_n 可以用下面两个约瑟夫森方程给出：

$$j_n = j_c \sin S_n \qquad (13.6\text{-}25)$$

$$\hbar \dot{S}_n = 2eV_n \qquad (13.6\text{-}26)$$

其中 $S_n = \varphi_n - \varphi_{n-1} - \frac{2e}{\hbar}\int_{(n-1)(t+d)}^{n(t+1)} A_z \mathrm{d}z$，是第 n 个约瑟夫森结两个电极之间序参量位相差，V_n 是加在第 n 个约瑟夫森结上的电压；

5）考虑到 Bi－O 层和 Sr－O 层构成的绝缘势垒层还有一定的漏电电阻和介电常数，因而除了约瑟夫森结之外，在各超导电极之间还应当加上并联的电容和电阻。这样就构成了所谓多层串连、阻容旁路的约瑟夫森结（RCSJ）模型（图 13.6-13 右图）；

6）根据描写 S－I－S 结的 Ambegaoka-Baratoff 关系式 $[I_c R_n = (\pi/2e)\Delta\tanh(\Delta/2k_B T)]$，可以估算出在 0 K 本征结的特征电压 V_c 约为 10^{-2} V，进而可以估算出本征结的约瑟夫森频率 $f_c = V_c/\Phi_0$ 约为 10^{13} Hz，和本征结的等离子体频率 $f_p = (I_c/2\pi\Phi_0 C)^{0.5}$ 约为 $10^{10} - 10^{11}$ Hz。

和其他类型的约瑟夫森结相比，本征约瑟夫森结具有独特的优势。首先，本征结的形成来自天然结构，容易得到均匀的阵列。其次，本征结具有高阻抗，易于实现和外部电路的匹配。特别是本征结的特征频率处在 THz 频段，可以制作亚毫米波和更高频率的器件。

5.2　MESA 结构和本征约瑟夫森结器件

利用高温超导体的本征约瑟夫森效应，制作本征约瑟夫森结器件，至少需要解决两个重要问题：其一，减小穿过本征结的电流，以便降低热效应的影响。这就要求尽可能减小结面积；其二，控制器件中串连的本征结个数。这就要求有效控制本征结的厚度。目前，最常见到的本征约瑟夫森器件是一种基于 Bi：2212 单晶的平台（MESA）结构。选择 Bi：2212 单晶制作 MESA 器件的主要原因在于：首先，它具有很高的各向异性，呈现典型的本征约瑟夫森效应；其次，它很容易长成高质量的薄片单晶，通过解理剥离可以得到原子层面平坦、化学成分稳定的样品。当然，利用薄膜，特别是 Tl-系薄膜，也可以制作不同结构的本征约瑟夫森结器件。

图 13.6-14 给出了两个典型的本征结器件结构示意图。一般首先要在刚刚剥离的新鲜单晶表面上镀一层金，保证器件具有良好的接点。然后采用微加工技术在单晶上作出一定尺寸（例如 10 × 10 μm²）的平台（MESA）。最简单的如图 13.6-14a，用离子束刻蚀方法，分别在晶须或长条形单晶的上下两面各刻出一个台阶即可。稍微复杂一些的如图 13.6-14b 所示，将一定尺寸的单晶用化学或离子束刻蚀方法做出若干平台，其中一些平台作为器件，其他平台作为引线和电极。利用聚焦离子束（FIB）技术还可以制作尺寸更小（亚微米）的 MESA 器件。

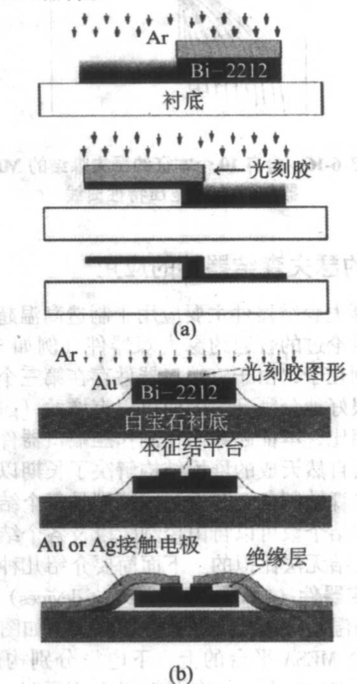


图 13.6-14　典型的 MESA 结构及其制作工艺示意图

除了利用单晶制作 MESA 器件外，还可以利用 Bi：2212 或 Tl：2212 薄膜制作本征结。典型的方法是利用斜切基片生长邻晶薄膜（vicinal film）。这种斜切基片的表面法线与基片晶体的 c 轴有一个很小的夹角，超导薄膜将按照邻近的衬底晶体方向外延生长，形成了图 13.6-15a）所示的倾斜的堆垛台阶结构。还可以参照台阶结的方法，在用离子束刻蚀出台



阶的衬底上生长 Bi：2212 或 Tl：2212 薄膜（图 13.6-15b），从而得到 MESA 结构。

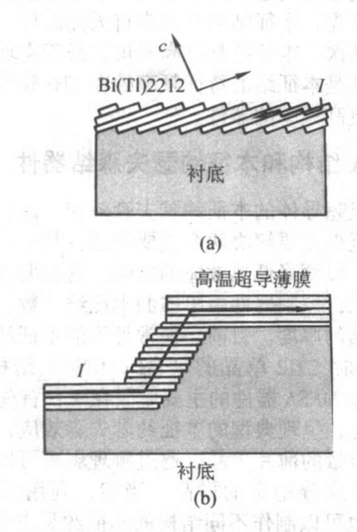


图 13.6-15 薄膜本征结器件示意图
（a）典型的邻晶结构；（b）台阶结构

图 13.6-16 给出了一个含有 10 个本征约瑟夫森结的 MESA 器件的电流－电压特性曲线。显示了典型的 SIS 结特征。

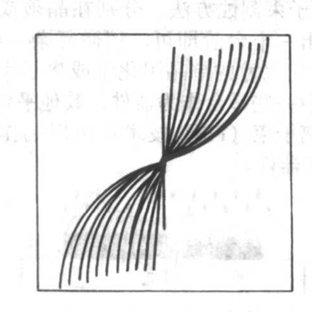


图 13.6-16 含有 10 个本征约瑟夫森结的 MESA 器件的电流-电压特性曲线

5.3 本征约瑟夫森结器件的应用

本征约瑟夫森结器件主要应用于制造高温超导三端口器件。与前面讨论过的普通约瑟夫森器件（例如 SQUID 器件）最根本的区别在于，由于三端口器件存在第三个电极，输入和输出可以很好地分隔开，因而可以有增益（gain）。与人工约瑟夫森结相比，本征超导结在制作三端口器件方面具有明显的优势，其自然天成的堆垛结构解决了长期以来困扰人们的平面约瑟夫森结制备工艺难题，特别是每个结的极薄的电极，结面积和结个数可以自由控制，以及各个结的一致性等等，更是人工结无法比拟的。下面简要介绍几种典型器件。

5.3.1 场效应器件（Electric field－effect devices）

典型的高温超导本征结场效应器件结构如图 13.6-17a 所示，利用一个 MESA 平台的上、下电极分别构成器件的源和漏。与普通 MESA 不同，在漏电极上面通过一层绝缘层，还连接有一个电极（控制电极），从而构成一个三极管。外电场通过控制电极加在本征结上，使绝缘势垒层下面的本征结中超导库柏对的密度发生变化，从而导致超导临界电流等一系列特性的改变。考虑到移动电荷对静电场具有屏蔽作用，超导结（弱连接）中较小的电流，大大削弱了这种屏蔽作用，因此与普通薄膜器件相比，用超导结制作的场效应器件效果尤为突出。

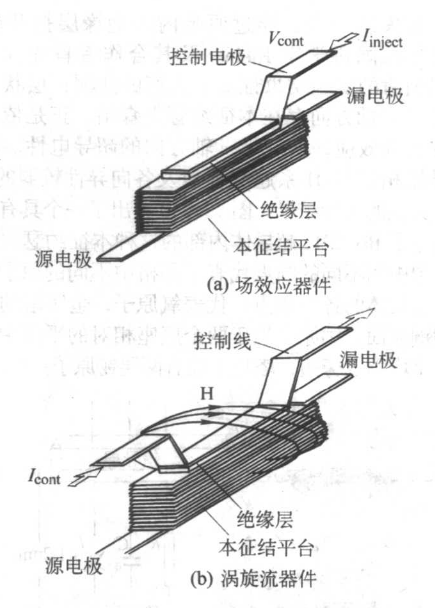


图 13.6-17 典型的本征结器件示意图

5.3.2 约瑟夫森涡旋流器件（Josephson vortex flow transistors）

所谓超导涡旋流器件是利用流过控制电极的电流产生的磁场，在其附近的源－漏渠道中形成超导涡旋线（如果是普通超导材料，则形成 Abrikosov 涡旋；如果是超导结，则形成 Josephson 涡旋）。涡旋线的存在，抑制了源－漏渠道的超导临界电流，一旦在源-漏渠道电流 I_{DS} 的驱动下，涡旋线发生流动，就会导致超导结电阻明显变化。与其他器件相比，超导涡旋流器件的优势在于输入、输出线路之间具有很高的隔离度。而与 Abikosov 涡旋相比，Josephson 涡旋由于没有正常态芯，移动速度更快，因而约瑟夫森涡旋流器件具有非常高的工作频率（≤500 GHz）。

5.3.3 毫米波混频器（Millimeter frequency mixers）

高温超导体具有较高的能隙，决定了它在高频（例如毫米波段、亚毫米波段）的应用前景。在紧密堆垛的本征结中，库柏电子对的集体振荡——即所谓等离子体振荡，已不再局限于单个约瑟夫森结中，这种相干振荡扩展到整个堆垛本征结。利用这种库柏电子对的集体振荡与外加微波振荡之间的相互作用，可以制作高频混频器件。特别是本征结 I-V 曲线显示的典型的 SIS 特征，对于制作外差式混频器件具有很大的吸引力。

6 高温超导微波无源器件

6.1 高温超导体的微波特性

6.1.1 微波表面阻抗

根据微波理论，当一个平面波垂直入射到一个充满半空间的导体材料，材料表面的电场强度和磁场强度之比定义了材料的表面特征阻抗：$Z_s = E_x/H_y$。对于低电阻率的常规金属，在经典极限下的表面阻抗可写为 $Z_s = R_s + iX_s = \sqrt{i\omega\mu_0/\sigma} = (1+i)\sqrt{\omega\mu_0/(2\sigma)}$，其中 $\omega = 2\pi f$ 为角频率，μ_0 为真空磁导率，σ 为金属的电导率。不难看出，正常金属的表面电阻 $R_s \propto f^{1/2}$。

按照二流体模型，超导体中存在两种电子，相应电导率 σ 也有两个分量 $\sigma = \sigma_n + \sigma_S$，分别与超导电子和正常电子相关。根据伦敦方程可以得出 $\sigma_S = 1/(i\omega\mu_0\lambda_L^2)$，为一个纯虚数（$\lambda_L$ 为伦敦穿透深度），对损耗没有贡献；σ_n 既包含有实部也有虚部，实部对损耗有贡献。在微波频率下（$\omega\tau \ll 1$），

超导体的复电导可以简化为 $\sigma=\sigma_1+i\sigma_2$。在满足 $\sigma_1\ll\sigma_2$ 条件下，超导体表面阻抗可表示为 $Z_s=R_s+iX_s$，其中 $R_s=\frac{\omega^2\mu_0^2\sigma_1\lambda_L^3}{2}$，$X_s=\omega\mu_0\lambda_L$。可知二流体模型预言，超导体的表面电阻满足 $R_s\propto f^2$，表面电抗 X_s 是感性的，其等效电感 $L_k=\mu_0\lambda_L$ 称为超导体的动态电感。超导体和正常金属的表面电阻与频率的关系清楚地表现在图13.6-18中。正是由于这种幂指数的差异，造成在相当宽的频率范围内（例如30 GHz以下）超导体的表面电阻远远小于正常金属，为高温超导微波器件在经济、国防和社会生活上的应用，提供了广阔的发展空间。

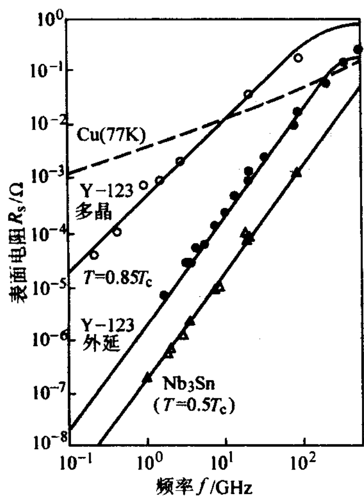


图13.6-18 高温超导薄膜与铜的微波表面电阻的频率特性
图中虚线为铜在77 K时的 Rs，符号○为多晶 YBCO 数据，●为外延 YBCO 薄膜数据，△为常规超导体 $\mathrm{Nb_3Sn}$ 数据

与正常金属的趋肤深度不同，根据伦敦方程，微波电磁场在超导体表面的穿透深度与频率无关，所以电磁波的相速度 V_p 也与频率无关，因而从一般意义上讲，微波在超导体中的传播是没有色散的（严格讲没有相色散）。这一特点有利于构建新型微波器件。

6.1.2 非线性效应

高温超导体的非线性特性来自于其表面阻抗对微波场功率的依赖关系。一般说来，高质量外延薄膜的 R_s 和 X_s 在低场下大都显示出与外场幅度平方即 H_{rf}^2 的依赖关系（相当于与功率的线性关系），而在高场下出现非线性。普遍认为：低场下与微波场的平方关系源于库柏电子对在微波场的加速下由于超过临界速度而解体所致，即金兹堡-兰道破对机制；其后陡度的增加（例如，4次方关系）则主要由穿透到超导颗粒中的涡旋线的迴滞运动所决定。深入的研究使人们意识到，实验中观察到的各种不同的依赖关系，与缺陷和杂质带来的准粒子散射相关。这种非本征机制很可能与本征机制（金兹堡-兰道破对机制）共存，导致实验中观察到的不同的 R_s（H_d）、X_s（H_d）行为。

近年来，人们又观察到一系列的反常微波非线性行为，例如：在一定条件下（外加直流磁场），R_s 和 X_s 随微波场 H_d 上升而减小。在 R_s 和 X_s 随温度、随直流磁场的变化中也观察到类似的反常现象。这已成为目前关于高温超导微波非线性研究的热点。

高温超导的非线性特征对于微波器件的应用具有十分重要的影响。最突出的是高次谐波的产生（harmonic generation，即HG）和交互调制畸变（intermodulation distortion，即IMD）效应的影响。与HG相比，IMD的破坏作用更为严重。因为实际进入非线性器件的信号，并不是单一频率，输入信号的各频率谱分量将产生交叉组合频率，从而产生交叉干扰，即所谓交互调制畸变（IMD），其结果极大地限制了许多微波器件（例如滤波器）对功率的承受能力。正因如此，微波工程中将基波输出功率特性延长线与三阶交调（IMD）特性延长线的交点定义为三阶交调交截点（IP3），作为标志器件非线性特性对功率承载能力影响的特征参量。

6.2 高温超导微波传输线及其应用

6.2.1 理想平行板传输线

微波电路中，电磁波受导体和介质的牵引，会按一定方向传播。这种导引电磁波的机构称为微波传输线。传输线不仅作为连接线可以用在电路元器件之间，而且很多元器件本身就是由传输线构成的，可以说传输线是整个微波电路的基础，对超导微波器件也是一样。由于多数高温超导微波器件均以薄膜材料为基础，这里将重点介绍高温超导平面传输线。

理想的平行板传输线由两块电阻为零的完全导体构成，其宽度 w 远大于间距 d，即 $w\gg d$。满足上述条件下，边缘场可以忽略，电场和磁场完全被限制在两板之间而不进入导体。这种传输线可以无损耗、无色散地传播横电磁波（TEM波）。当传输线的两块板换成足够厚的高温超导材料（满足厚度 $t\gg\lambda_L$，伦敦穿透深度）时，由于在微波频率下，超导体具有一定的表面电阻，在超导平板表面的电流切线方向（即电磁波传播方向）就出现电场分量 E_z，这时，不再是无损耗地传播纯TEM波了。但是由于超导体的表面电阻非常小，带来的损耗非常小。同样由于切向电场分量 E_z 也非常小，被传播的可以看成为准TEM波。另一方面，由于伦敦穿透深度 λ_L 与频率无关，所以电磁波的相速度 V_p 也与频率无关，因而没有相色散。但是由于衰减常数与表面电阻相关，而表面电阻与频率有着 $R_s\propto f^2$ 的关系，因而高温超导传输线有着很弱的幅色散。

6.2.2 实际超导传输线

实际微波电路中使用的超导平面传输线，主要包括微带线、共面线、带状线等形式。

（1）超导微带线

超导微带线是高温超导传输线中使用最广泛的一种形式，同时也是构筑许多超导平面器件（谐振器、滤波器等）的基本元素。微带线的基本结构包括介质基片及其一边的导体带（微带）和另一边的接地板（图13.6-19a）。可以认为它是将平行板传输线中一块导体板的宽度 w 由 $w\gg d$ 缩为 $w\sim d$，甚至 $w<d$ 的一种特殊情形。

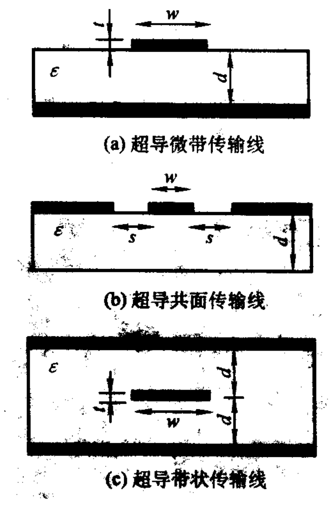


图13.6-19 超导平面传输线截面图。图中黑色部分为超导薄膜，浅色部分为衬底

数值计算和计算机仿真表明，微带中的电流不是均匀分布的。在宽度方向上，电流集中在微带的边缘，在厚度方向上，导体带下表面的电流比上表面几乎高一个数量级。但是最上表面的电流密度仍然高于内部的电流，表明微波电磁场主要从底部，同时也有部分从顶部的表面进入超导体内部，更集中的是在微带线的边缘。这种导体带边缘出现尖锐的电流峰的分布很可能驱使局部的高温超导材料提前进入非线性状态，造成器件承载功率能力的降低。

(2) 超导共面线

共面线的最大特点是介质基片上只有一面镀有导体层（超导薄膜）。由两条间隙将导体层分为三部分：中心部分相当于微带的导体带，两侧为接地板（图 13.6-19b）。与其他两种平面传输线相比，共面线具有明显的优势：首先，只需要单面镀膜，工艺简单，价格便宜；其次，导体带两侧的接地板提供了很好的屏蔽，减小了干扰；再次，共面线的阻抗主要取决于中心带宽与间隙宽度之比，这样，一方面线宽的选择具有很大的灵活性，可以根据应用背景的需要决定；另一方面，阻抗特性与基片的厚度无关，对于高精度器件的制作，例如免调谐滤波器，具有重要意义。共面线的缺点在于插入损耗较高，主要由于电流分布集中在导体边缘所致。另外，在共面线弯曲时，两侧接地板的不对称，导致激发其它模式和带来干扰。为解决这个问题，往往又增加了制作工艺的难度。

(3) 超导带状线

理想带状线的结构类似于微带，主要区别是它有上下两块接地板，导体带位于中心对称面上（图 13.6-19c），从而大大减少了辐射损耗。由于上下对称，电磁场分布在两块接地板之间，工作模式为纯 TEM 模式。与前两种相比，电磁波在带状线中的传播速度最低，因而器件尺寸有可能做的最小。但是实际电路中，要用两块超导薄膜才能构成，其中至少一块双面均镀有超导薄膜。由于两块超导薄膜之间存在微小空气间隙，带来了许多新的问题，造成性能的降低。

6.2.3 超导传输线的应用：超导延时线

电磁波传播需要时间，任何传输线都有延时功能。所谓延时线是指在一定的空间（尺寸）内，在保持极低损耗和最小畸变的条件下将输入信号延迟到给定时间的器件。它主要用于测试、鉴别未知微波信号，例如取样示波器、测频接收机及其他信号存储和处理系统等。用常规方法（例如，电缆、印刷电路微带线）不难得到足够长的延迟时间，体积也许可以压缩，但是插入损耗大却是无法回避的难题。而超导延时线，就可以很容易地解决这些难题。例如，要实现 100 ns的延时，需要 21 m 长的普通同轴 PTFE 电缆，而使用在铝酸镧（$LaAlO_3$）衬底上的超导延时线只要 9 m。为了尽量减小体积，在有限的薄膜面积上排布尽可能长的传输线，人们提出了许多设计方案，归纳起来无非两种：一是双螺旋图形，二是折返线图形。图 13.6-20 给出的是一个将两种图形结合起来的方案。

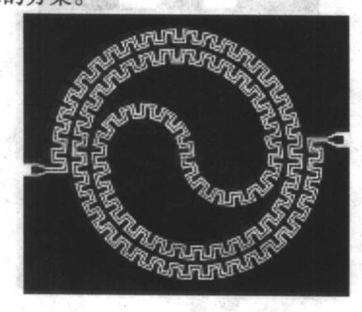


图 13.6-20 将双螺旋和折返线图形结合起来的高温超导共面延时线示意图

超导传输线的另一个潜在的重要应用是高速数字电路中的连接线。与延时线功能相反，这一应用要求小延时（或高速率），以满足数据高速传播的要求。分析表明，对上升时间为皮秒（ps）数量级的脉冲矩形波来说，经过普通金属微带线传播后，波形畸变和幅度下降均十分严重，而经过同样尺寸的高温超导微带传输线，波形几乎没有明显的变化。对极高速率（ps）的数字电路具有重要意义。

6.3 高温超导微波谐振器

6.3.1 超导平面谐振器

谐振器是具有储能与选频特性的微波谐振元件，相当于低频电路（普通无线电技术）中的 *LC* 谐振回路。不同的是，低频电路中的电感、电容、电阻等元件参数与频率无关，称为集总参数元件；而在微波电路中由于元件尺寸与波长可比拟，无不受到电磁波动的影响，因而是一种分布参数元件。这时描述谐振回路的不再是 L、C 等参量，而是谐振频率 f_0，固有（无载）品质因数 Q_0 和特征阻抗 Z_0 等有确定物理意义，可以直接测量的基本参量。如同 *LC* 谐振电路一样，微波谐振器内损耗的有功功率随频率的改变，也会出现一条谐振曲线，谐振曲线的峰对应谐振频率 f_0，峰宽与其固有品质因数 Q_0——谐振器中的储能与一个周期内的耗能之比——有关，储能越大，损耗越小，其 Q 值就越高，相应谐振曲线越尖锐，频率选择性越好。谐振器中的损耗功率包括导体损耗（主要依赖导体的表面电阻）、介质损耗（主要依赖基片介质的微波损耗 $\tan\delta$）和辐射损耗（主要依赖谐振器的形状和尺寸）。在超导器件工作的微波频率范围，导体损耗是主要的。这就是为什么具有极低表面电阻的高温超导材料能够大大提高谐振器 Q 值的原因。

超导谐振器可以根据其结构分为平面谐振器（一维、二维谐振器）和谐振腔（三维谐振器）。最简单的一维谐振器实际上就是一段传输线，以某种耦合方式与输入输出端连接。传输线可以是直线、圆环，或根据需要作成曲折回绕的特殊形状。其频率一般由传输线的长度决定，例如半波长（直线）或波长（圆环）的整数倍。二维谐振器结构是二维图形，例如圆、椭圆、矩形或多边形等。与一维谐振器相比，二维谐振器具有较高的功率承载能力，但是同时，对外的辐射也更为严重。

6.3.2 超导谐振腔和低相噪声振荡器

一般高温超导平面谐振器 Q 值在 10^4 ~ 10^5 左右（C 波段），比用常规金属材料制作的同类谐振器好几十到近百倍。但是对于需要极高 Q 值的应用来说，还需要依靠三维结构的谐振腔。

在微波技术中应用最广泛的是圆柱形谐振腔，它实际上是一段两端短路的圆波导。低 T_c（常规）超导体，铌、铅等金属易于加工，可以做成质量极高的圆柱空腔，在液氦温度（4.2 K）达到非常高的 Q 值（10^7）。但高温超导体不同，单晶尺寸太小，多晶块材微波表面电阻太大，无法得到令人满意的 Q 值。用超导厚膜涂布在陶瓷圆筒内壁上，可以得到高于铜腔的 Q 值，但仍远低于常规超导谐振腔。目前使用最普遍的一种形式就是用两片高温超导薄膜和一块高质量蓝宝石圆柱组成的高温超导介质谐振腔（图 13.6-21）。这种工作在 TE_{011} 模式的高温超导谐振腔的 Q 值在液氦温度可与铌腔、铅腔相比（10^7），在液氮温度，也仍然可达 10^6。

这种介质谐振腔（及其各种变化形式）的一个最重要的应用，就是测量高温超导薄膜的表面电阻。由于测量得到的 Q 值主要包括超导薄膜（Q_c）和蓝宝石介质（Q_d）两部分贡献，尽管后者很小，但在精确测量中还应当设法将后者影响扣除，例如采取双介质杆测量法、镜面校准法等。这种方

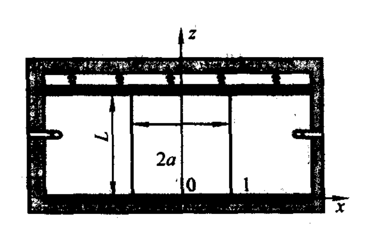


图 13.6-21　超导介质谐振腔示意图。中央为宝石圆柱，圆柱上下为两片超导薄膜，圆柱左右为可调节的耦合环

法得到的是被测不同部位薄膜表面电阻的平均。若要对超导薄膜的表面电阻进行逐点研究，需使用微波近场扫描显微技术。

这种介质谐振腔的另一个重要应用，是作为低相位噪声振荡器的频率稳定器。这种振荡器包括一个低噪声放大器、一个反馈环路，一个移相器和一个超导高 Q 谐振腔。高度稳定的信号源对现代通讯和国防工程具有十分重要的意义。使用常规技术的振荡器相噪声在偏离中心频率 10 KHz 时一般很难低于 - 100 dB/Hz（C 波段），图 13.6-22 表明，使用 Q 值超过 10^6 的高温超导谐振腔，在 77 K 时振荡器的相位噪声可以低于 - 134 dB/Hz（测量仪器的噪声）。

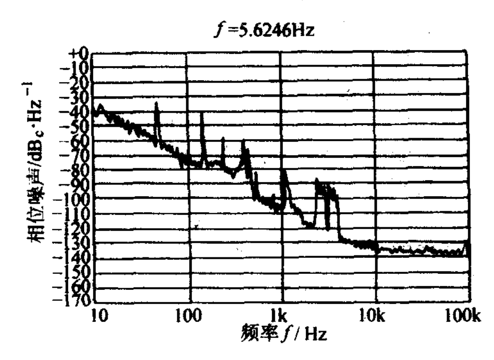


图 13.6-22　中科院物理研究所研制的一种 C—波段低相噪声振荡器的相位噪声测量结果

6.4　高温超导滤波器

6.4.1　高温超导滤波器的特点和优势

微波滤波器是一种具有选频功能的微波元件，它从频率上分离与阻隔微波信号，使在规定的频带内的信号得以通过（通带）或抑制（阻带）。在多频率工作的系统中是不可缺少的元件。一般根据功率衰减的频率特性分类，微波滤波器可以分为低通、高通、带通和带阻滤波器。随着频率的提高，微波滤波器已经不再能用真正意义的集总参数的电感、电容器件来组成，而代之以各类传输线为主体的分布结构。基于超导薄膜的高温超导滤波器主要采取平面结构，包括一维、二维、集总元素等结构。

以带通滤波器为例，通常由若干谐振器组成。滤波器的性能取决于谐振器的数目（即所谓级数）。级数增加，频率响应曲线的陡度上升，带外抑制变得更大，但同时带内插入损耗也随之增加，所以常规材料制作的滤波器级数不可能太高。另外，滤波器的插损与带宽成反比，带宽越窄，插损越大，如果相对带宽在 1% 以下，使用常规材料制作的滤波器甚至不能形成完整的通带。由于高温超导谐振器的 Q 值很高，就可以在不明显增加插入损耗（例如，0.3 ~ 0.6 dB）的条件下，通过增加级数（例如 20 甚至 30 多级），极大地提高滤波器的性能。

与常规滤波器相比，高温超导滤波器的另一个优势是具有很小的尺寸。如果说提高滤波器性能依靠的是超导体的优越的表面电阻特性，那么实现超导滤波器的小型化，依靠的是设计，特别是滤波器几何构形设计的许多创新。常用小型化技术主要有以下一些方法：①使用高介电常数衬底；②传输线的卷曲或折返；③提高传输线动态电感；④使用慢波传输线；⑤采用集总元素结构等。

6.4.2　一维高温超导滤波器

目前文献发表的高温超导滤波器，类型繁多，结构各异，但是大多数都是由一维传输线谐振器组成的，属于一维超导滤波器。

最简单的一维高温超导滤波器可以由一组平行传输线构成，每个微带谐振器的长度为半波长（图 13.6-23a），谐振器的耦合主要由相邻的一对四分之一波长的传输线提供，俗称“台阶”式结构。为了有效地利用超导薄膜的面积，可以将传输线加以弯曲，构成所谓“发卡（hairpin）”式结构（图 13.6-23b），再进一步将传输线弯折卷曲，构成所谓“折线（Meander line）”式结构（图 13.6-23c），滤波器占据的空间将变得更小。如果要进一步小型化，还可以采取上节提到的一些方法。自然，这些措施的使用往往伴随新的问题，例如传输线卷折后相邻线间往往出现有害的耦合，需要设法消除。这也就为滤波器的创新研究，不断提出新的挑战。

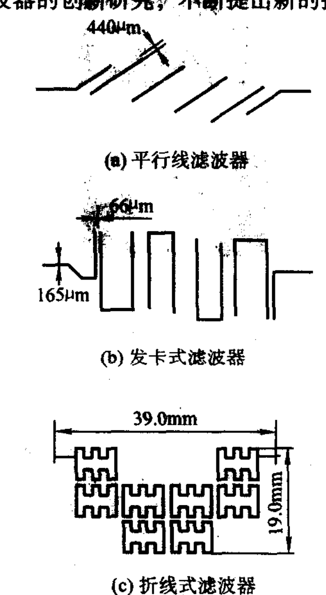


图 13.6-23　几种典型的一维高温超导滤波器

6.4.3　二维高温超导滤波器

二维高温超导滤波器的基础是基于二维图形结构的二维谐振器。一个多边形谐振器往往具有多个谐振模式。例如正方形谐振器有两个简并模（TE_{01}，TE_{10}），两者频率相同，互相正交，没有耦合。引入微扰（例如，切去一个角），就可以消除简并，引入耦合。因此，一个带有切角的正方形谐振器是一个双模谐振器，这两个模相当于两级。这样由 N 个双模谐振器组成的滤波器相当于 $2N$ 个级（图 13.6-24）。比起单模滤波器，它只用一半的谐振器就可以达到同样的效果，这是二维滤波器的第一个优点。由于微波电流在二维谐振器上分布更为均匀，它的功率承载能力明显高于一维滤波器。以上两个优点使得二维滤波器在多级、窄带、大功率超导滤波器中得到了广泛的应用。

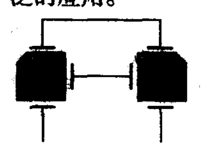
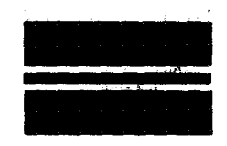


图 13.6-24　典型的二维超导滤波器

6.4.4　集总元素高温超导滤波器

和前面的滤波器使用的分布参数元件不同，所谓集总元素元件（lumped element components），是指尺寸远小于其工作波段波长的一些分立元件（电感、电容）。可想而知，由于尺寸大大缩小，使用集总元素元件的最大优势就是可以构建小尺寸滤波器。由于尺寸变小，图形线条变细，损耗自然就要增加。在这种情况下（特别是高频情况下），超导材料的优势正好可以得到充分发挥。另一方面，同样使用超导材料，在较低频率（兆赫兹频域），由于波长变长，受超导薄膜尺寸限制，构建复杂的分布参数滤波器就遇到困难，这种情况又给尺寸较小的集总元素高温超导滤波器提供了用武之地。

图13.6-25a给出了一个典型的集总元素带阻滤波器结构图。从这个基于共面谐振器的滤波器局部放大图（图13.6-25b）可以看出，谐振器是由所谓叉指电容（由众多交替排列的短线组成）和一根将左右导体连接起来的短线（电感）组成的并联LC谐振回路构成。



(a) 滤波器全貌



(b) 中心结构放大图

图13.6-25　典型的集总元素超导共面带阻滤波器

6.4.5　高温超导微波接收机前端子系统

微波接收机的前端，一般指接收天线、预选滤波器和前置放大器等。前面谈到，与常规器件相比，高温超导滤波器具有非常明显的优势。但是它只能在低温下工作，这又给应用带来了不利因素。但是如果把前置放大器也放入低温环境中（例如，制冷机中），可以使放大器的噪声系数大幅度降低。这样由若干高温超导滤波器和低噪声放大器和一台微型制冷机就可以组成一个具有多路通道的微波接收机前端子系统。

高温超导微波接收机前端子系统具有广泛的应用前景，特别是在移动通信基站上。大量现场实验证据表明，高温超导移动通信基站子系统可以提高基站接收机的抗干扰能力；增加基站容量，节约频率资源；扩大覆盖面积；减少基站的功率损耗；改善通话质量等等。在卫星、雷达等领域，高温超导微波接收机前端子系统也有广泛的应用前景。

6.5　高温超导微波无源器件

如上所述，高温超导材料微波表面电阻 R_S 远小于常规金属导体的优越特性，可以在许多微波无源器件中得到应用。一般说来，这种应用可以大致分为三类：第一类是那些利用低损耗传输线作成的器件，包括延时线、移相器以及功率分配器/合成器等器件。天线和馈电网络也可以归于此类。超导天线的优势在于辐射效率的改善，其根源还是在于天线中损耗电阻的降低。这种优势在电小天线（损耗电阻远大于辐射电阻的天线）中尤为突出。特别是在相控阵天线中，如果把天线单元、馈电网络、甚至移相器集成在一片超导薄膜中，可以极大地提高相控阵天线的性能。第二类是利用尖锐谐振峰作成的器件。包括谐振器、滤波器、多工器以及信道器等。这类器件大多是频域中的选频器或分频器，用于从不同频率的输入信号中选择所需的频率分量或者合成来自不同频率通道的信号。利用超导器件极高的品质因数（Q 值），在很小的损耗下，为不同频域提供可靠、明锐的隔离。第三类是利用高温超导材料的正常－超导转变时间短（可以小于 10^{-10} s），表面电阻变化大（可以相差3个数量级以上）的特点制作的器件。典型应用是制作速度快、隔离度高、频带宽的高温超导微波开关器件，取代速度较低（低于 10^{-9} s）、带宽较窄的半导体PIN二极管和场效应管。

7　超导电子学器件的其他应用

以上我们详细讨论了超导电子学器件的主要应用，特别是重点介绍了目前最为活跃的基于约瑟夫森结（包括SQUID）的器件的应用和微波无源器件的应用。下面简要介绍前面未涉及的关于高能粒子和光子的探测器件。

与其他探测手段相比，超导电子学高能粒子（光子）探测器件的优势在于，它可以同时将高探测效率、低能量阈值以及好的能量分辨本领集于一身并且实时实现。按工作原理分类，器件可以分成非平衡载流子机制（nonequilibrium mechanism）和辐射热机制（bolometric mechanism）。前者由于高能粒子或光子的能量远大于超导能隙 Δ，当它们击中探测器的超导薄膜，会造成库柏电子对破裂，产生大量非平衡准粒子，导致超导特性的明显变化，从而实现检测。后者又分两种情况：一种工作在 T_c 附近，利用电阻-温度曲线的非线性，探测器件吸收热辐射后的温度升高，导致电阻急剧变化，这种器件成功的关键是要求薄膜的超导转变温区非常狭窄，在超导转变点曲线非常陡峭。另一种工作在远离 T_c 的低温，尽管热辐射无法将超导薄膜的温度提高到 T_c 以上，但是它可以使足够多的电子对破裂，造成超流电子浓度降低，导致器件的动态电感 L_k 明显变化。按器件构成分类，一类利用隧道结（包括超导隧道结，STJ，和正常金属-绝缘体-超导隧道结，NIS），通过吸收高能粒子（光子）后隧道电流的变化进行检测；另一类则利用超导薄膜，特别是厚度超薄的薄膜或微桥，制作探测器件。下面简单列举几个典型器件：

1）利用常规超导Al膜制作的STJ频谱仪检测能量高达6 KeV的X射线，分辨率（12 eV），比Si探测器（120 eV），高出一个数量级；而利用Mo-Cu材料制作的超导探测器（superconducting transition－edge microcalorimeter）检测6 KeV的X射线，分辨率更高（4.5 eV）。

2）用常规超导化合物NbN制作的热电子超导光探测器件（Hot Electron Superconducting Photodetector，HESP），由于在整个可见光直到毫米波频段都有极高的吸收系数以及皮秒量级的反应速度，在高速数字通信和空间、大气遥感等领域显示了广阔的应用前景。

3）结构简单的YBCO超导微桥，由于具有接近1皮秒的反应速度和每秒300Gbit的数据传输速度，可以制作目前最快的光电子开关。实验结果表明，从紫外（0.4 μm）到远红外（>10 μm）宽广的频带内，它的反应谱线十分平坦，这一优异特性对光电子应用具有重要意义。

4）目前超导YBCO测热辐射仪（bolometer）的探测灵敏度（detectivity）已达到 10^{10} 量级，明显优于室温常规器件（10^{8}）。由于探测灵敏度随温度降低而升高，使用工作在液氦温度的常规超导测热辐射仪灵敏度会更高。工作在10 K温度的超导NbN HESP器件与工作于液氮温度的YBCO器件（反应时间在纳秒量级）相比，速度提高三个数量级。

5）近来一种工作于室温的呈现半导体特征的YBCO红外测热辐射仪格外引人注目，并有批量产品上市。这种半导体相YBCO诱人之处在于它不需要制冷，在室温条件下显示出相当高的电阻温度系数（$-3\times10^{-2}\sim-4\times10^{-2}$ K^{-1}）和



热电系数（20 μC·cm^{-2}·K^{-1}），不仅可以制作测热辐射仪，而且可以制作多像素平面成像探测器。

8　超导电子学应用小结

从以上简要介绍可以看出，超导电子学器件的潜在应用领域非常广泛。在本篇结束之前，让我们从一个更广阔的视野，对超导电子学的应用作一个小结。图 13.6-26 描绘了从极低频的振动到 γ 射线，横跨近 20 个数量级的频率范围内，超导电子学器件的应用全景图。图中的纵轴为器件可能探测（工作）的能量范围（左轴）或相应的噪声温度（右轴），即 $T_N \sim E/k_B$，其中 k_B 为波耳兹曼常数。图中下方斜线表示的是由海森堡测不准关系决定的线性器件能量灵敏度极限，即 $E_{min} > hf/\ln(2)$。从图中可以清楚看出，超导电子学器件的应用可以大致分为两类：一类是接近量子极限的探测器，例如：单粒子检测、生物磁信号及其他利用 SQUID 的测量系统等，充分显示了基于宏观量子效应的超导器件在量子极限附近的优势。另一类应用，包括计量、微波、逻辑电路等，虽远离量子极限，但都利用了超导体的某些重要特性，从而表现出性能超出常规器件的优势。可以预言，随着超导研究的不断深入，新的超导电子学器件还将不断涌现。同时，已有的器件将更加成熟，其中一些将会实现产业化，在科学研究、国民经济和社会生活中发挥重要作用。

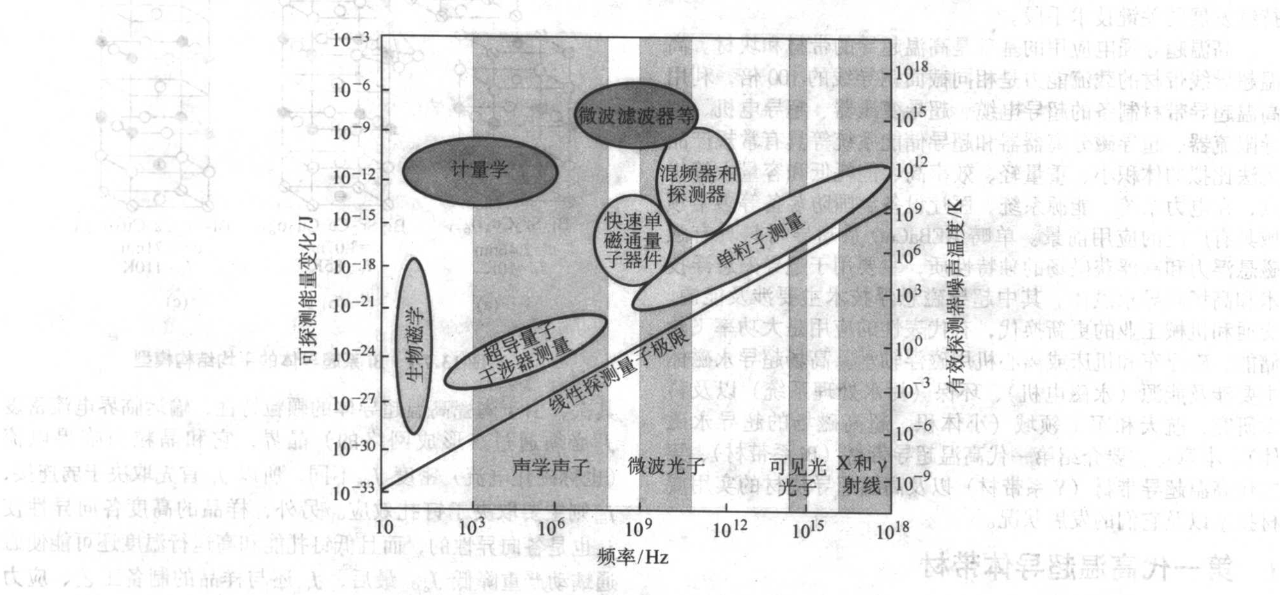


图 13.6-26　超导电子学器件的应用全景示意图

编写：何豫生（中国科学院物理研究所）
郑东宁（中国科学院物理研究所）
彭智慧（中国科学院物理研究所）

第 7 章　高温超导带材、块材研制

材料的发展推动着人类社会的进步。历史证明，材料的成型及加工技术水平决定了一个国家在国际社会的地位。继石器、钢铁、半导体之后的超导体无疑将是 21 世纪最具战略意义的先进材料！由于其超导状态的独特性，在能源、信息、交通、科学仪器、医疗技术、国防、重大科学工程等方面具有重要的应用价值。基于超导材料的超导技术是解决可持续发展的关键技术手段。

高温超导强电应用的基础是高温超导的带材和块材。高温超导线带材的载流能力是相同截面铜导线的 100 倍，利用高温超导带材制备的超导电缆、超导变压器、超导电机、超导限流器、超导磁分离器器和超导储能系统等具有常规产品无法比拟的体积小、重量轻、效率高、能耗低和容量大等优点，在电力系统、能源系统、医疗设备、国防装备等多个领域具有广泛的应用前景。单畴 REBaCuO 系超导材料具有强磁悬浮力和高俘获磁场的独特性质，主要用于超导磁悬浮技术和高场超导永磁体。其中超导磁悬浮技术主要涉及能源、交通和机械工业的更新换代，有代表性的应用是大功率飞轮储能、磁浮车和机床或离心机用磁浮轴承。高场超导永磁体主要涉及能源（永磁电机）、环保（污水处理系统）以及科学研究、航天和军工领域（小体积、超高磁场的超导永磁体）。本章将主要介绍第一代高温超导带材（Bi 系带材）、第二代高温超导带材（Y 系带材）以及高温超导块材的实用成材技术以及它们的发展状况。

1　第一代高温超导体带材

1.1　Bi-2223 超导体的基本特征

自从 Bednorz 和 Muller 发现 La-Ba-Cu-O 系在温度约为 30 K处存在超导电性以来，人们已经发现了上百种超导材料，其中包括铋系、钇系、铊系、汞系等高温超导体系。由于高温超导电性不但包括了非常重要和具有挑战性的理论问题，而且在技术应用方面具有巨大的潜力，世界各国一直在进行不断的努力研究。对超导体实际应用的基础研究早在 NbTi 和 Nb3Sn 等实用低温超导体发现以后就开始了。它们在临界温度以下时，不仅能承载大电流，而且损耗较小；另外，高温超导体的上临界磁场较高，这对于磁体应用来说非常重要。利用它们制作的装置或设备具有体积小、重量轻、电流密度高等优点。但它们需要用液氦制冷，成本高。$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$（Bi2223）高温超导体发现以后，经过人们近十年的努力已经将它商品化。Bi2223 超导体的上临界磁场比低温超导体（如 NbTi 和 Nb3Sn）的高一个数量级，且只需液氮冷却；但它也存在较明显的缺点，如它的临界电流的磁场性能和机械性能较差、交流损耗高。

Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系氧化物超导体中，三种超导相的结构表达式为 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$（其中 $n=1, 2, 3$），它们都属于钙钛矿结构的衍生物。其中，Bi2223 相是在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 具有赝四方对称性（空间群为 I4/mmm），它的平均晶体结构如图 13.7-1 所示，它的点阵常数与 Bi2201 相和 Bi2212 相似，其部分物理性质如表 13.7-1 所示。Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系高 T_C 铜氧化物超导体中临界电流的情况远比常规超导体的复杂。首先，小的 ξ 值使其磁通钉扎能低于低 T_c 超导体，也使大量的小钉扎中心（如点缺陷等）的重要性增加，还使大的晶体缺陷变成弱连接。小 ξ 和高度各向异性也可能导致新的钉扎机制—本征钉扎，或者是本征弱连接的重要起源。

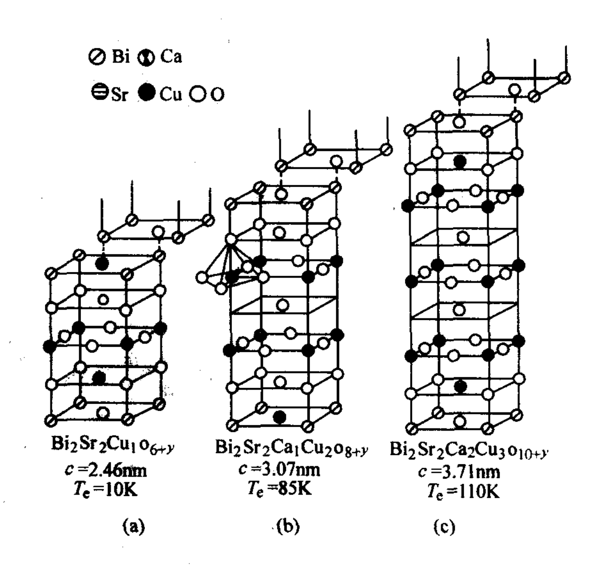


图 13.7-1　Bi 系超导体的平均结构模型

其次，由于陶瓷高温超导体的颗粒特性，输运临界电流密度 J_c 必须通过（形成网络的）晶界，它和晶粒内临界电流（也称磁化电流）密度 J_{cm} 不同，所以 J_c 首先取决于弱连接，j_{cm} 则主要取决于钉扎效应。另外，样品的高度各向异性使 j_c 也是各向异性的，而且低钉扎能和高运行温度还可能使磁通蠕动严重降低 J_c。最后，J_c 还与样品的制备工艺、应力应变、热循环等因素密切相关。人们已经通过改进制备工艺及增强磁通钉扎来提高 Bi2223/Ag 高温超导带材的临界电流密度进行了广泛研究。

表 13.7-1　Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系氧化物超导体部分物理性质

化合物成分	空间群	相干长度/nm		T_c	穿透深度/nm	
		ξ_{ab}	ξ_c		λ_{ab}	λ_c
$Bi_2Sr_2CuO_6$	Amaa			20		
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	Fmmm	2.7～3.9	0.04～0.16	85	270～300	≥3 700
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	I4/mmm			108		

1.2　2223 相形成机理

Bi-2223 带材（第一代高温超导带材）J_c 的提高与带材 Ag 包套内 2223 相的织构生长密切相关，而 2223 相织构生长过程又与 2223 相形成过程不可分割。因此探明 2223 相形成机制对研究 2223 相织构生长机制并最终提高 J_c 有重要的指导意义。目前文献中关于 2223 相形成机制主要有三种：

1）歧化反应机制　歧化反应机制是非掺 Pb Bi 系中 2223 相形成的主要机制。该机制认为 2223 相是由 2212 发生如下歧化反应形成：

$$2(Bi_2Sr_2CaCu_2O_x) \longrightarrow Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y + Bi_2Sr_2CuO_2$$

2）插入机制　该机制认为 2223 相是由先驱 2212 相插入一层 Ca 和 Cu-O 层而得，2223 相的形成速率主要受扩散速率的控制，液相的存在有助于 Ca 和 Cu 离子的传质，从而促进了 2223 相的形成与连接。边为民通过高分辨电镜观察 2212 向 2223 的转变过程，提出了插入机制的位错管控速模型，该模型从实验和理论上有力地支持了插入机制。



3）二维形核长大机制　包括固态形态长大机制和溶解一析出机制。前者认为2223相是由2212相参与的多相固态反应形成，并强调了非超导相 $CaCuO_2$ 的作用。Feng等认为2223相最可能的形核位置是2212相、$CaCuO_3$ 和CuO三相界面，在界面发生反应：$2212+\frac{1}{2}Ca_2CuO_1+\frac{1}{2}CuO\longrightarrow 2223$。V.Sime等认为2223相最有利的形核中心是2212相和非超导相的界面、孔隙壁和2212相晶界，因此第二相颗粒和孔隙的尺寸及分布影响2223相的长大，这已被他们的实验所证实。

溶解析出机制认为，2223相形成过程中先出现液相，然后2212相等先驱物溶解到液相中，2223相从此液相中过饱和析出。关于最初液相来源近来瑞士的Grivel和Flukiger报导来自于（Bi，Pb）－2212相的熔化。在最初的热处理中Ca、Pb置换2212中的Sr、Bi，进入2212晶格，而置换出的SrO和CaO和CuO相形成14:24AEC。随着（Bi，Pb）－2212中的Ca、Pb含量的增加，其熔点下降而部分熔化，该液相溶解14:24AEC等相形成过饱和溶液而析出2223相。

关于2223相形成机制的分歧至今仍然存在，但所有研究者都认为2223相是由2212相和其他相（富Ca、富Cu）反应生成。具体分歧在于2212相与什么相反应以及这种反应的机制。

1.3　织构形成机理

1988年AT&T贝尔实验室的S.Jin研究小组利用MTG工艺制备出具有织构组织的高 J_c YBCO多晶超导块材，并提出高温氧化物超导体中的弱连接可以通过消除或减小传输电流路径上的大角晶界来加以克服，而这又可以由晶粒择优取向，以界面平行于晶粒的 $a-b$ 面来实现。随后，大量的实验便致力于研究制备有织构组织的超导材料。PIT工艺便是其中较为成功的一种。

PIT法Bi系带材能获得晶粒沿 $a-b$ 面择优取向的织构组织，但由于工艺复杂，既有材料的复合，又有热处理过程，还有机械形变，因此对织构形成机理还没有明确的结论，人们提出了以下几种可能性：①形变引起晶粒破碎取向，在随后的烧结过程中易于粗化为长的，平行的片状晶粒；②在烧结阶段，伴随着拉拔和轧制过程中产生的内应力的释放，形成所谓退火织构；③通过在复合带的Ag-Oxide Core界面上择优取向晶粒的成核和长大，形成基体诱发的织构。对于第三点研究的比较多，许多研究表明在Bi-2223/Ag带制备中，Ag/氧化物界面层（～10 μm）的织构度更高。有研究者认为银层为氧的扩散提供了快速通道而促进了2223相的形成与取向。Y.E.High等发现生成2223相的反应优先发生在Ag/氧化物界面，然后以界面形成的2223片状晶择优取向继续生长。他们认为这是因为Ag存在降低了熔点，而2223相的形成是液相参与的相变，生成2223相的关键是液相润湿2212相，由于Ag/氧化物界面处粉末优先吸附液体，所以2223相优先于界面处形成并使界面层具有比芯部更高的织构度。其他研究者发现Ag/氧化物界面在780～790℃就能形成2223相，低于带材心部2223相形成温度。D.C.Larbalestier等发现Ag层附近2223相转变更完全，晶粒更大，织构度更高且对外场变化更不敏感。此外对Bi-2212/Ag带的研究也发现界面层织构度更高，并认为这是由于Ag降低了2212相的熔点，使晶面处2212相完全熔化，从而液相量更多。

Shao和Liu等研究了Ag-CuO-PbO系相图，提出该体系在富Pb端存在一个三元共晶点，共晶反应为：$CuO+PbO+Ag\xrightleftharpoons{750℃}L$，支持了上述观点。

关于织构形成机理和如何促进织构的形成，特别是从晶体学和超导物理的角度怎样看待织构的物理本质以及织构如何影响超导性能，这些都是有待于深入研究的课题。但是值得注意的是2223织构与2212织构直接相关是较为普遍认同的观点。2223形成的插入机制可以很好地解释这一观点，而形核－生长机制与此也并不矛盾。在2223的形核－生长机制模型中，最初的2223形成时2212并未完全消失，在Ag包套这样致密的试样中，形成的2223相将沿先驱2212取向生长，并通过最终的热－机处理使取向得以增强。因此获取好的先驱2212取向对最终带材中2223的织构度是至关重要的。

1.4　前驱粉的制备

前驱粉末是制备Bi系带材的直接原料，是制备工艺的第一道工序，也是重要的工序之一。对装管粉末的基本要求是良好的均匀性，粒度细小（3～6 μm），c 含量低（＜200 ppm）以及合理的相组成。此外，从超导材料实用化角度考虑，要满足制备Bi（Pb）-2223/Ag长带对粉末的需求，还要求理想的制粉工艺应该能以较短的周期和较高的自动化程度批量生产具有上述特性的粉末。

作为粉末制备的第一步是确定各元素之间的名义配比。自Bi系超导体 $T_c=110$ K相被发现以来，人们做了大量的工作来优化粉末的原始组成，以获得高的相纯度和适宜的微观结构。在最初阶段人们比较关注 T_c 和相的纯度，因此，对粉末配比的优化是围绕临界温度 T_c 展开的。Endo等先固定Bi:Pb的值，再对其它元素进行优化，得到具有最好单相区的元素组成为 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$。这一结果在当时认为是最佳组成，众多研究小组采用该成分来制备Ag包套带材。

从 $(Bi,Pb)_2Sr_2CuO_x-CaCuO_x$ 伪二元系相关系和 $Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO$ 相关系可知掺Pb的BSCCO体系中合成单相的名义配比应是缺Sr富Ca、富Cu的。为提高带材的临界电流密度，各研究小组基本上遵循这一原则而选择配比，名义配比在 $Bi_{1.7\sim1.8}Pb_{0.3\sim0.4}Sr_{1.90\sim2.0}Ca_{2.0\sim2.2}Cu_{3.0\sim3.1}$ 范围内变化，车广灿根据国内外发表的30余篇文献中所采用的原始配比，得到的统计平均结果为 $Bi_{1.71}Pb_{0.42}Sr_{1.98}Ca_{2.2}Cu_{3.04}O_x$。

到目前为止，人们已发展了多种制粉工艺：从最初的固态烧结法（solid-state method），到现在溶胶－凝胶法（sol-gel），草酸盐共沉淀法（co precipitation），喷雾干燥法（spray-dried），冷冻干燥法（freeze-dried），喷雾热分解法（aerosol pyrolysis technique）等。用这些工艺制备出的前驱粉末各有优缺点，目前这些制粉技术也都还在使用。表13.7-2是对各种制粉工艺制得的前驱粉末的特性的比较，目前较为普遍采用的是溶胶－凝胶法和共沉淀法。

表13.7-2　几种制粉工艺制得的前驱粉末的特性的比较

制粉方法	粒度/μm	均匀性	反应活性
固相法	＞10	差	低
溶胶-凝胶法	1～7	较好	一般
共沉淀法	1～7	一般	较高
冷冻干燥法	＜1	好	高
喷雾热分解法	＜1	好	高

前驱粉末按制备方式可分为单粉方法和双粉方法。将BiPbSrCaCu所有组元一开始就混合的方法称为单粉法（one-powder process），而双粉法（two-powder process）则是分别制备两种组成的粉末（其中一种粉末由2212相组成），再混合起来得到2223配比的粉末。单粉和双粉法的本质区别在于

对粉末相组成的控制程度。单粉法制备的前驱物经高温处理后往往可能有大于三个以上的相存在，如 2212、2201、Ca_2PbO_4 以及各种含 SrCaCu 的 AEC 相。而双粉法则可以将所需要的相分别合成，再通过混合得到装管粉末，因此相组成的控制比较容易。但从本质上看，双粉法中的两种前驱粉也是由单粉工艺合成的。

Y.S.Sung 等通过对 2212 相与 CuO 和 Ca_2PbO_4 混合物构成的扩散偶研究，发现在 2223 成相过程中，Ca_2PbO_4 中的 Ca^{2+} 首先被 Sr^{2+} 取代，被取代的 Ca^{2+} 发生如下反应：

$$Ca^{2+} + CuO + 2212 \longrightarrow 2223$$

$$Ca^{2+} + CuO \longrightarrow (Sr, Ca)_2CuO_3 + 2212 \longrightarrow 2223$$

他们据此提出如果控制先驱粉中相组成为 CuO，2∶1AEC 和（Bi，Pb）－2212，那么 2223 的成相反应将减少一步，杂相含量也易控制。实验表明采用上述相组成，块材中 2223 形成只需 50 h，残存的 2∶1AEC 粒子仅有 10 μm，而用普通的单粉制备的块材形成 2223 需 150 h，杂相（2∶1AEC）尺寸可达 100 μm。

在此思想指导下，美国阿贡实验室的 Dorris 等人提出了他们的双粉工艺，其工艺过程如图 13.7-2 所示。即分别制备 $Sr_xCa_{1-x}CuO_2$ 粉和 $Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu_2O_8$ 粉（$x = 0.0$，0.25，0.50，0.75，1.0），实验表明采用 $x = 0.0$ 的两种粉混合装管制备的轧制带材性能最好，J_c 可达 3.0×10^4 A/cm²（77 K，0 T），而且 2223 转化率大于 90% 所需要的热处理时间只有 40 h。该工艺的另一特点是在粉末处理中 Pb 元素进入 2212 晶格形成（Bi，Pb）－2212 相，而不是以 Ca_2PbO_4 形式存在于装管粉末中。其实 Arendt 等早就在 PIT 法中尝试双粉法的工艺，他们采用的前驱粉分别为无 Pb 的 2212 和（Ca_2CuO_3 + CuO + PbO）粉，该工艺中易生成 Ca_2PbO_4 相，因此所制备的压制带材 J_c 只有 1.4×10^4 A/cm²。

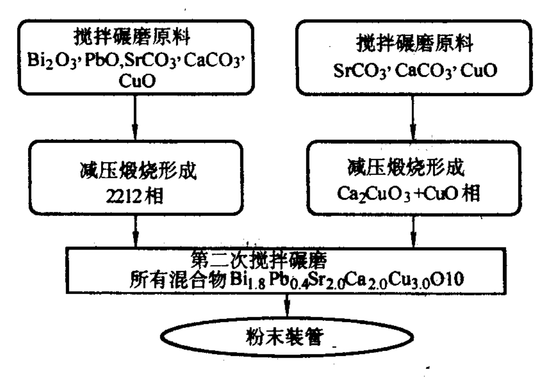


图 13.7-2　双粉工艺图示

在双粉法中，当一种粉末采用 $CaCuO_2$ 时，它很容易生成 Ca_2CuO_3，由于 Ca_2CuO_3 形成时所需的活化能低，且该相在液相中的生长速度比 2223 的生长速率快，因此易发展成为杂相。针对这种现象，Smith 等人对 Dorris 的双粉法稍作改动，将前驱粉“$CaCuO_2$”中的 Ca_2CuO_3 用 $Ca_{0.45}Cu_{0.55}O_2$ 代替，获得 J_c 为 20 000～26 000 A/cm²（75 K，自场）的带材，且重复性好。当 $Ca_{0.45}Cu_{0.55}O_2$ 分解时，产生的 Ca、Cu 元素可能有两种反应途径：①与 2212 反应生成 2223；②形成 Ca_2CuO_3，而观察结果表明生成 2223 的反应优先发生，此粉末反应后得到的杂相要少一些。

热处理温度对前驱粉末的相组成有很大的影响。在单粉法中，Bi 系超导体前驱粉末的相组成是由前驱粉末的焙烧温度和时间决定的；而在双粉法中，前驱粉末相组成是由两前驱粉末的相组成或由两前驱粉末混合后的焙烧温度决定的。不同的焙烧温度下前驱粉末的相组成不同：较低温度下 2201 相较多，较高温度下 2212 较多，而在更高的温度下 2223 相会出现，前驱粉末的最佳烧结温度是不应超过 2223 相的起始成相温度（820℃～830℃）。

U.Syamaprasd 等研究了前驱粉末的相组成对 2223 相的形成和（Bi，Pb）－2223/Ag 带材 J_c 的影响，提出了前驱粉末的最佳相组成：较高的 2212 相含量（60～70%），2201 相的含量尽可能地低（＜10%），Ca_2PbO_4（～10%），CuO（～10%），$Ca_7Bi_{10}O_{22}$（～5%），以及不含 2223 相。Yamada 等提出的最佳相组成是：Bi－2212（主相，占 70%）、Ca_2PbO_4、CuO 和 Bi－2201 相。Dorris 等提出三种混合相的最佳组成：（Bi，Pb）－2212 + Ca_2CuO_3 + CuO。不论前驱粉末采用何种方法制成，最终装管粉末的相组成基本都遵循上述原则。

1.5　Bi－2223 超导线（带）材制备技术

高温超导材料属于金属氧化物陶瓷体系，很难加工成实用的长线（带）材。BSCCO 体系中的 Bi-2223 超导体具有较高的超导转变温度（T_c～110 K）和上临界磁场（Hc2～100T）。特别是其层状的晶体结构导致的片状晶体很容易在应力作用下沿 Cu-O 面方向滑移。所以，利用把 Bi-2223 先驱粉装入 Ag 管加工的方法（粉末装管法，简称 PIT），经过拉拔和轧制加工，就能得到很好的织构，从而克服了各向异性问题。另外，在 Bi-2223 成相热处理时，伴随产生的微液相能够很好地弥合在冷加工过程中产生的微裂纹，从而在很大程度上克服了弱连接的影响。正由于 Bi 系超导体的这两个基本特性，使人们成功地用 PIT 工艺制备出了达到实用水平的 Bi 系高温超导长带材（第一代高温超导带材），并实现产业化制备，应用领域为电缆、电机、磁体等强电领域。

图 13.7-3 为 PIT 法制备 Bi-2223 带材的典型工艺流程。先制备原始粉末，然后将粉末装入银管或银合金管，摇实封好后再经孔型轧或旋锻，再拉拔成丝（中间可进行退火），最后将丝平辊轧成薄带。薄带在一定温度（820～850℃）烧结，每隔一段时间加工一次，然后再烧结以促进超导相的形成和织构生长，如此反复几次，制成单芯超导带材。依两次热处理间的加工是轧制和压制而称为轧制带和压制带。也可以将拉拔好的细丝截成段，集束后装入二次银管或银合金管，重复上面步骤，制成多芯超导带材。多芯带材能使银/超界面的面积增大，有利于提高织构度和超导相的稳定；能提高超导带材的机械性能，减少因弯曲造成超导芯表面的微裂纹；可以方便地在每根超导丝周围放置阻隔层，减少带材交流损耗。这使多芯带材成为应用的主流。

为提高带材的应用能力和降低带材制造成本，需要进一步大幅提高带材载流性能。为此，美国匹兹堡大学的 Lelovic 和阿贡实验室的 Lyer 等人进行了相关的基础研究。他们发现在银包覆的 Bi-2223 超导带材中，超导体的微观组织是平均厚度 0.5～1 μm、直径 10～20 μm 的片状晶粒，片状晶的 C 轴垂直于带面。沿轧制方向将带材切开并分成上下两片时就会发现，靠近 Ag 的 10 μm 超导层是高 J_c 区。常规电镜和 TEM 观察表明，与 Ag 相邻的超导晶粒是 2223 相，其（001）面平行于银界面，Ag 与 2223 相之间的界面连接很好，而且没有过度相。最近，对 Bi-2223 带进行的磁光成像研究也证实，高 J_c 区就在银界面附近。所有实验都指向一个实验事实：带材中传输电流的截面仅仅是总截面的一部分，与银相连界面中的一薄层超导体传输了大部分电流，而带材芯部对带材电流传输容量的贡献甚微。为此他们采用在粉末装管时于粉末中心埋设一根银丝的方法（WIT 法），通过后续加工增加了超导体/银界面与带材总面积之比，使 Bi-2223 带材的临界电流密度在 77 K 首次突破了 10^5 A/cm²。该方法虽然难以放大到多芯长带制备，但为提高带材载流能力指明了一个方向：尽力扩展近银处的高载流区域厚度。



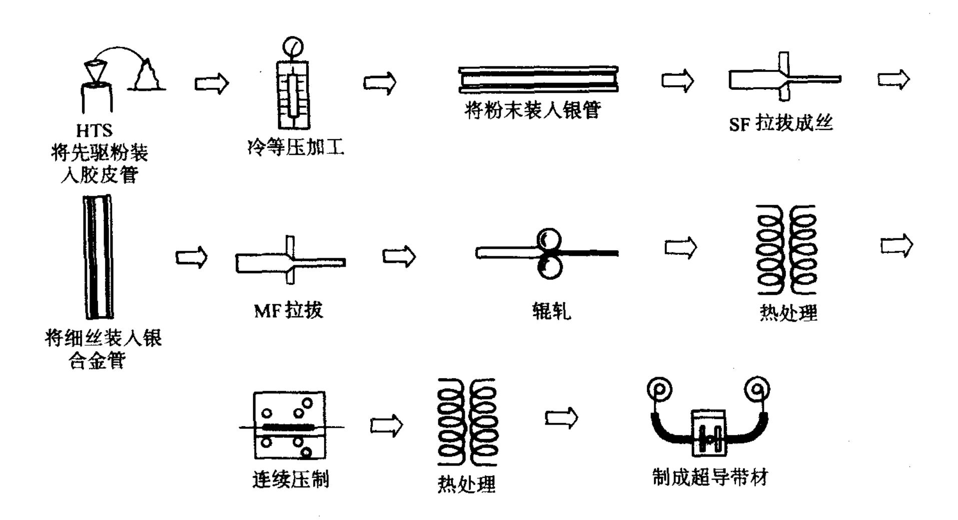


图 13.7-3　PIT 法的工艺流程图

除研究传统的带材 PIT 制备工艺之外，科研人员也尝试了一些新的带材制备技术，值得一提的是 EURUS 公司的粉末连续填充成型工艺（CTFF)，该法抛弃了传统的银管填粉思想，将超导粉直接涂覆在银基带上，同时采用型辊轧制使银基带闭合，直接制备出原始带材。这种工艺可保证粉末沿带长均匀分布，并有效地减少了加工过程，而且可制备任意长度带材。EURUS 公司采用 CTFF 法制备出千米长带，其 J_c 接近 1.0×10^4 A/cm^2，并已经开始出售。

1.6　影响 J_c 的 PIT 工艺参数

影响 Ag/Bi-2223 带的 J_c 的工艺参数，除了粉末特性以外，还有装管密度，加工参数（拉拔变形量、轧制变形量、轧制方式、变形道次加工率、压制压力）和热处理参数（温度、时间、气氛、升降温速率)。这些参数其实是通过影响微观结构而影响 J_c 的。要获得高 J_c，需要综合考虑上述因素。

不同的研究者所采用的装管密度在 20% ~ 80% 之间变化。最新的研究表明，大装管密度（60% ~ 70% 理论密度）的带材中，2223 相形成快，J_c 更高。装管后粉末应密度均匀以保证初轧完不出现香肠状银/氧化物界面。

影响 J_c 的第一个加工因素是变形量。大的拉拔和轧制变形量有利于 Ag/Bi-2223 界面光滑和 2223 相密度的提高，从而提高 J_c。轧制前丝的尺寸和轧制后带的厚度都存在一个最佳值使 J_c 最高。带厚度偏大，2223 织构较差，密度较小。带厚度偏小，轧制过程易出现香肠状银/氧化物界面。影响 J_c 的第二个加工因素是道次加工率，小的轧制道次加工率有利于防止裂纹的产生，从而提高 J_c。对两次烧结之间的轧制，采用大轧辊、多道次并加润滑剂都有利于 2223 相织构的增加，从而提高 J_c。

影响 J_c 的最重要的热处理参数是烧结温度和气氛。由于 2223 相的稳定温区较窄，导致带材热处理温度也很窄。不同研究者得出的最佳热处理温度不同，这与原始粉末状态有关。空气中普遍介于 830℃ ~ 850℃，低 Po2 中（1% ~ 10% O_2）普遍介于 810℃ ~ 830℃。最佳热处理时间分配与变形热处理的反复次数有关。烧结周期过长（100 h)，2223 相晶粒更大，但织构较差，因此孔隙较多且 2223 相易长入银层。烧结周期过短（40 h)，变形次数增加导致织构增加，但同时也导致下次烧结时没有足够的时间进行晶粒长大以及变形引人的裂纹消除。因此存在一个最佳的烧结周期使 J_c 最高。此外降温速率也存在一个最佳值，它是通过影响 2223 相中的共生 2212 相和氧含量而影响 J_c 的。

1.7　Ag/Bi－2223 带的 J_c（B，T）行为和增强磁通钉扎的途径

1.7.1　J_c（B，T）行为

为了探明限制 Ag/Bi－2223 带 J_c 的物理因素，人们研究了 Ag/Bi-2223 带在不同磁场和温度下的传输电流密度 J_c（B，T)。其 J_c（B，T）行为最为显著的特征是，低温下（4.2 K）具有极高的 J_c，且 J_c 对磁场不敏感，虽温度升高 J_c 迅速下降，在磁场中下降更为显著，而且随着温度的提高，J_c 随磁场增加下降的幅度增大。普遍认为上述 J_c（B，T）行为是由 Ag/Bi-2223 带的晶界弱连接和晶内弱磁通钉扎能力决定的。在低温下，热激活磁通蠕动不明显，晶界弱连接限制 J_c，在高温下存在显著的热激活磁通蠕动，弱的磁通钉扎成为限制 J_c 的因素。

Ag/Bi－2223 带 J_c（B，T）行为的另一个显著特征是 J_c 呈现很强的各向异性（$B\perp c$ 时的 $J_c\perp$ 大于 $B/\!/c$ 时的 $J_c/\!/$)，而且各项异性随温度和磁场的增加逐渐增加。各项异性的存在导致 J_c 随外场与带面的夹角（θ）而变。人们还发现当 B 与带面成一角度时的 J_c（B，θ）仅由平行与 c 方向的磁场分量（$B\sin\theta$）决定。上述行为是由层状的二维结构所决定的。层状结构中 CuO2 面之间的弱超导层的 c 方向高度大于 c 方向的相干长度，可以钉扎住平行于 ab 面的磁通线以阻止其沿 c 方向运动，既本征钉扎。当磁场不平行于主轴，磁通线结构发生了改变，出现了弯结（kink)，弯结的密度正比与外场平行于 c 的分量 $B\sin\theta$，由于 c 方向外赋钉扎较弱，所以 J_c（B）仅由 c 方向的分量 $B\sin\theta$ 决定。在实际的带材中，在 θ 较小时上式出现偏差是由于实际带材中并不是每个晶粒以 ab 面平行带面。

不同作者标定的 Ag/Bi－2223 带 J_c（B）曲线的函数关系不同。Li 等发现 $T=64.6\sim77$ K、$B/\!/c$ 时，由于弱连接，B 很小时 J_c 迅速下降，较高 B 下 J_c（B）曲线可以分成 $B>Bg^*$ 和 $B<Bg^*$ 两段拟合（Bg^* 为磁通点阵从涡旋玻璃态转变成涡旋液态的磁场)，但都为指数关系：

$$J_c(B)\sim\exp(-B/B_0)$$

其中 B_0 为常数。当 $B>B_g$ 时 J_c 下降更快，B_0 较小。Mawatari 等发现低场下 J_c（B）可由幂指数函数来表示，既 $J_c\propto B^{-\alpha}$，而高场区 J_c（B）可由指数关系表示。Kobayashi 等发现 J_c（B）曲线在很宽的温区（20 ~ 70 K）都可由一个

简单的对数形式描述：

$$J_c(B) = \frac{J_{c0}}{\log(B_{self}/B_{irr})\log(B/B_{irr})}$$

其中 J_{c0}、B_{self} 和 B_{irr} 分别是零场 J_c、零外场时的自场和不可逆场。根据不同温度下 J_c（B）曲线得到的体钉扎力 F_p（$F_p = B \times J_c(B)$）的标度律还可以获得有关钉扎机制的信息。

为探讨晶粒连接状况和磁通钉扎机制，人们也试图标定 J_c（T）曲线。目前对 Ag/Bi-2223 带的 J_c（T）曲线存在两类函数形式。一种是弱连接型超导体的幂函数形式：

$$J_c(B) \propto (1 - T/T_c)^n$$

n 在 1～3.5 之间，不同的 n 值反映了弱连接的类型。另一种是当弱连接基本消除时，在 Anderson-Kim 磁通蠕动模型框架下的抛物线形式：

$$J_c(B,t) = J_c(B,0)[1 - \alpha(B)t - \beta t^2]$$

$$\alpha(B) = kT_c/U(B,0)\ln(dB\Omega/E_c)$$

其中 $t = T/T_c$，d 为磁通线束的平均跳动距离，是磁通线束的试图跳出势阱的频度，E_c 为测量时的电场判据，U 为钉扎势。通过拟合不同磁场下的 J_c（T），可以求出 U 与 B 的关系，从而探讨钉扎机制。

1.7.2 增强磁通钉扎的途径

高温超导体的 $H-T$ 平面相图中，混合态的相界（上临界场 H_{c2}（T））和下临界场 H_{c1}（T））相距很远，并且呈现各向异性。在 H_{c1}（T）和 H_{c2}（T）之间距 H_{c2}（T）较远处存在一条不可逆线 H_{irr}（T）将相图分成不同区域，在不可逆线以上超导体的磁性行为是可逆的，而不可逆线以下超导体的磁性行为是不可逆的，H_{irr}（T）满足经验关系式：

$$1 - T_{irr}/T_c = AH_{irr}^q$$

A 和 q 为常数，q 大体在 0.5～0.75。在 $H-T$ 相图上，H_{c1}（T）和 H_{irr}（T）之间的区域内，磁通点阵是不可移动的，保持零电阻的特征；在 H_{irr}（T）和 H_{c2}（T）之间的区域内，磁通点阵是可移动的，电阻不等于零。关于不可逆线有不同的物理解释。不可逆线的存在，意味着氧化物超导体的应用范围将在 H_{irr}（T）以下的磁场和温度范围。不可逆线与材料、各向异性、T_c 及磁通钉扎有关。对于一定的材料，其不可逆线将主要与磁通钉扎有关。当超导体中由于引入有效的磁通钉扎中心，不可逆线将移向高温高场。Ag/Bi-2223带的 H_{irr}（T）较低，其 77 K 下的不可逆场一般低于 1 T。因此要使 Ag/Bi-2223 带可以在液氮温区较高磁场下应用，在弱连接抑制后应该致力于在带材中引入有效的磁通钉扎中心以提高其不可逆线。无磁通蠕动时的晶内临界电流密度（J_{c0}）取决于体钉扎力密度（F_p），而 F_p 是元钉扎力（f_p）和钉扎中心的密度（n_p）的函数，因此提高 Ag/Bi-2223 带中的钉扎中心的密度和每个钉扎中心的钉扎力大小将有效地提高带材的 J_{c0}。同时为了防止高温下的巨磁蠕动，还必须提高有效磁通钉扎中心的钉扎能。

为了提高 Ag/Bi-2223 带的磁通钉扎能力，人们尝试了许多途径。主要包括重离子辐照引入柱状线缺陷，变形或相分解引入高密度层错和位错，相分解或成份偏析引入弥散分布的细小第二相，微细第二相粒子添加，元素替代或渗氧以增强超导层间耦合提高钉扎能。在传统的 PIT 法中，当采用变形去引入缺陷时，必须保证晶粒的连接性不退化，而且进一步烧结时缺陷密度有可能会大大降低。因此从引入缺陷以增强磁通钉扎能力看，优化形变热处理工艺也是很重要的。如何提高 Ag/Bi-2223 带得磁通钉扎能力以提高其 77 K 下的不可逆场仍然是摆在人们面前的一个难题。

1.8 带材性能研究进展

目前在国外，高温超导 Bi 系长带的研究开发主要集中在多家大公司，大学等研究单位只做一些基础性的工作。具有代表性的公司是美国超导公司（ASC）、通用磁际公司（IGC）、日本住友电工（SEI）、丹麦北欧超导公司（NST，已被 ASC 兼并）、澳大利亚金属制造公司（MM）和德国真空冶炼公司。这些公司都具有批量化生产千米长带的能力，但为适应应用项目的要求，其重点研发和生产都集中在 200～300 m量级带材上。表 13.7-3 给出了世界上几个公司带材的主要技术参数。美国 ASC 公司在 Bi 带制备技术和批量化制备能力上处于世界领先地位，其制备带材的最高临界电流密度（J_c）已超过 7.4×10^4 A/cm^2（77 K），百米长带的工程电流密度（J_e）超过 1.4×10^4 A/cm^2（77 K），临界电流最高达 174 A（77 K），平均 140 A，千米长带的工程电流密度（J_e）也达 1.0×10^4 A/cm^2。目前 ASC 公司带材产量为 1 400 km/年，并启动了一条年产 10 000 km 的生产线建设，预计 2 年内将达到 5 000 km 的年生产能力，并将带材价格由目前的 250 \$/kA·m 大幅降低到 50 \$/kA·m。其他公司的 Bi 系带材临界电流维持在 60～100 A，临界电流密度（J_c）为 2～3.5×10^4 A/cm^2（77 K），年产量为 50～200 km/年。

表 13.7-3 国外主要单位 Bi 系带材性能

研发单位	带材长度	临界电流（I_c）（77 K，自场）	工程电流密度（J_e）（77 K，自场）
美国超导公司	100～1 000 m	140 A	14 000 A/cm^2
日本住友电工	100～1 000 m	100 A	10 000 A/cm^2
北欧超导公司	100～1 000 m	70～90 A	70 000 A/cm^2
澳大利亚金属制造公司	100～500 m	70 A	6 000 A/cm^2
德国真空冶炼	100～1 000 m	70～90 A	7 000 A/cm^2

国内高温超导带材的制备技术水平与国外先进水平基本处于同一层次，但由于经费所限，工程化开发不够，在材料的规模化、批量化制备能力及长线性能上与国外差距较大。

我国在高温超导材料和应用技术研究与开发上，采取了集中有限财力，重点突破的方案。目前国内从事 Bi 系带材研究和开发的单位主要有西北有色金属研究院、清华大学和北京有色金属研究院。在铋系带材的发展中，国家在“八五”期间给予了相当的重视。“八五”期间，进行了 Bi 系高温超导磁体的研究，以西北有色金属研究院和北京有色金属研究院为综合攻关单位，完成从早期的压制带材向轧制工艺的转变，并于 1995 年完成了小型磁体的绕制，中心场在 4.2 K超过 1.0 T，其综合性能达到同期国际先进水平。“九五”期间，国家超导技术中心确定了以电缆项目为重点，带动 Bi 系带材基础研究的发展战略。经过多家单位联合攻关，不仅先后完成了 1 m 和 6 m 长铋系高温超导直流电缆的绕制，而且促进了国内 Bi 系带材的研制生产能力，使高温超导带材达到了国际先进水平。“十五”期间，清华大学和西北有色金属研究院先后投资建成年产 200 km 的 Bi 系带材生产线，形成初步批量化生产能力，基本满足国内应用研究的需求。

国内带材研究单位在前驱粉制备，线（带）材加工工艺和热处理等方面具有独立的技术和知识产权，在核心的粉体技术方面，建立了粉体质量控制体系，保证了前驱粉体较好的重复性和稳定性。在带材加工和热处理方面，解决了长带鼓泡和芯丝不均匀性问题，消除了长期困扰 Bi 系长带制备的障碍。制备带材的最高临界电流密度 $J_c > 4.0 \times 10^4$ A/cm^2



(I_c = 125 A)，300 m长带的临界电流密度 $J_c > 3.0 \times 10^4$ A/cm² (I_c = 90 A)，这些成果都达到了目前国际先进水平。

Bi系带材虽然在超导性能方面已能基本满足实用要求，并且已在超导输电电缆、磁体、电动机、发电机、变压器及故障电流限制器多个项目中成功应用，但带材本身仍然需要在以下几个方面不断改进和发展。

1）需要进一步提高临界电流　由于Bi-2223相形成时会引起体积膨胀，加之杂相、孔洞及吸附气体的影响，目前所制备出的带材密度并不高，即使ASC公司性能最好的带材，其超导芯的密度也只有理论密度的75%左右，加之晶粒取向和杂相的影响，真正具有高载流能力的区域不到50%。所以Bi系带材在提高临界电流方面还有很大的潜力可挖，但这需要深入研究Bi2223成相机理，并在此基础上改进PIT工艺，并研究开发新的制备技术。

2）需要提高磁通钉扎力　Bi系带材在液氮温区（77 K）的载流能力随外磁场下降很快，严重限制了它在廉价的液氮条件下的应用领域。所以必须设法引入有效的磁通钉扎中心，提高其磁通钉扎力，从而改善在磁场中的超导载流能力。

3）需要降低Bi系带材的交流损耗　同传统的低温超导线材相比，Bi系带材的交流损耗太大，这将严重影响带材在电工领域的应用，所以必须深入研究Bi系带材的交流损耗特性，降低在工频（~50 Hz）下的交流损耗。

4）需要降低Bi系带材的成本价格　从应用角度而言，超导线材的成本是以每千安米的价格（$/kA·m）来计算的。所以除了降低原材料和加工成本外，提高带材的载流能力将会使成本大幅度降低。多数超导应用项目需要Bi系带材的成本价格在10 $/kA·m左右，因为这一价格相当于铜导体实际应用的性能价格。目前Bi系带材的价格已由1998年以前的1 000 $/kA·m降到250 $/kA·m以下，预计5年内成本可降到50 $/kA·m。将来达到10 $/kA·m的目标价格是可能的。实现这一目标价格后，Bi系线材将会大规模地替换Cu线在电工领域的应用，并形成很大的市场。

2　第二代高温超导带材

基于 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$（Bi2223）体系的第一代高温超导带材已经实现了批量化生产。单根带材的最好性能已经达到了170 A（77 K），批量化生产的带材水平也已经达到了120 A（77 K）。但是，第一代带材（Bi系带材）的高成本（200 $/kA·m）以及它的一些本征问题如磁场下超导性能的退化等使得基于它的超导技术在工业上的大规模应用前景变得渺茫。科学家不得不将研究重点转移到开发基于 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$（YBCO）体系的超导带材——第二代高温超导带材上来。

2.1　第二代高温超导带材的结构

2.1.1　YBCO超导体的基本特征

第一个被发现的临界温度超过77 K的高温超导体就是YBCO超导体。它是一种层状钙钛矿结果，具有正交对称性，空间群为 P_{mmm}。C方向的点阵常数约为a、b方向的3倍。其超导电性呈现出明显的各向异性，电流传输主要在超导体内的 $a-b$ 面内。其相干长度 ξ 较短：$a-b$ 面 $\xi_{ab}(0)$ = 1.2~1.6 nm，c方向的相干长度 ξ_c (0) = 0.15~0.30 nm。而磁场的穿透深度 λ 较大：$a-b$ 面 λ_{ab} = 140 nm，c方向 λ_c = 700 nm。各向异性比达到了5~8左右。

高 T_c 铜氧化物超导体中的超导临界电流密度情况比低温超导体要复杂的多。其小的 ξ 使得原子尺度的缺陷成为钉扎中心，同时也使得大的缺陷如大角度晶界成为弱连接。外延生长的YBCO超导薄膜的临界电流密度 J_c 在77 K零场下一般都达到了 10^6 A/cm²，最好的已经达到了 10^9 A/cm²，相当于Cooper对被拆散所对应的理论上限 J_c 值。实验发现，薄膜的质量严重影响着 J_c 的大小，其中螺旋位错、小的析出相、原子的缺位等是其钉扎中心。而钉扎中心的密度和分布影响着 J_c 的大小。一般薄膜里钉扎中心的密度远没有饱和，表明 J_c 的提高仍有很大的潜力。但是，多晶样品的输运临界电流密度却很低。由于输运电流必须通过晶界，因此晶界成为影响超导体体材和线带材输运性质的关键。

研究发现，多晶样品的输运性质表现出Josephson电流的性质，即随很小的外场变化而迅速变化，表明晶界成为高温超导材料的弱连接。Dimos等人采用双晶的方法研究了晶界角 θ 对输运临界电流 J_c 的影响，发现对每一超导系统都存在一个临界值 θ_c，当晶界角大于这个临界值 θ_c 时 J_c 会迅速下降，而小于时 J_c 变化不大。对于YBCO来讲，θ_c = 4°。

YBaCuO（YBCO）超导体具有更为优异的磁场下性能。如图1所示，它在77 K下的不可逆场达到了7 T，高出Bi2223一个量级，是真正的液氮温区下强电应用的超导材料（图13.7-4）。获得高性能的第二代高温超导（Y系）带材的主要障碍是弱连接问题。相邻的YBCO晶粒间的晶界角是决定超导体能否承载无阻大电流的关键。另外，由于YBCO的电流传输主要在其 $a-b$ 面内。因此要获得高性能的第二代高温超导带材，必须首先在柔性的金属基带上制备出c轴垂直于基带表面的强立方织构的YBCO层。

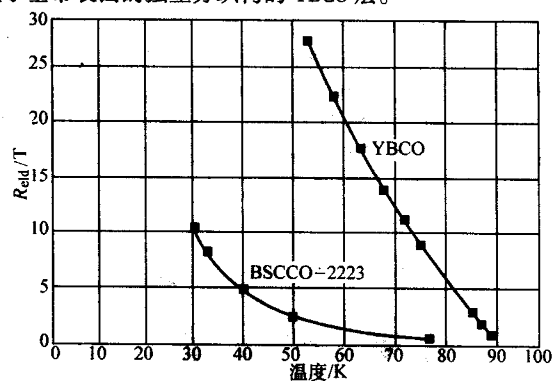


图13.7-4　BSCOO-2223和YBCO的不可逆场
（磁场垂直于Cu-O面）

2.1.2　第二代超导带材的结构

如果想获得实用的超导线带材，就必须避免材料中的大角晶界，消除超导相之间的弱连接。由于YBCO超导材料的延展性极低，采用常规的加工手段很难形成线带材；其成相温度也比较高（900℃以上），而且织构形成困难，Bi系带材的粉末装管法技术也不适应于其线带材的制备。因此要获得高性能的YBCO导体必须要将具有强立方织构的超导材料复合到一种柔性的金属基带上。而长尺度的强立方织构YBCO的获得一般需要采用涂层技术的外延生长。因此第二代超导带材也被称为涂层导体（coated conductor或者CC导体）。其结构如图13.7-5所示。

（1）基带

要在柔性基带上制备出具有立方织构的超导层，首先要获得具有类似立方织构的基带，然后外延生长超导层。基带织构以及表面状况的好坏是制备涂层导体的关键。目前主要有三种工艺路线来制备这样的基带：轧制辅助双轴织构基带技术（简称RABiTS技术——the rolling-assisted biaxially textured substrates）、离子束辅助沉积技术（简称IBAD技术——ion-beam-assisted deposition）、倾斜衬底技术（简称ISD技术——inclined substrate deposition）。



图 13.7-5　第二代高温超导带材的结构

1) RABiTS技术　将金属材料通过大加工量轧制变形，形成带材，然后经过合适的退火处理，基带本身将会形成强立方织构。面心立方和体心立方的金属比较容易形成织构。作为涂层导体的基带材料的选择除了织构问题外，还要考虑到其力学特性（如机械强度）、电磁学特性（影响到导体的交流损耗）、晶体学特征（晶格常数的匹配）以及热力学特性（高温下的化学稳定性、热胀系数、抗氧化性等）。目前已经发展了多种RABiTS基带，有Ni、Ni－Cr合金、Ni－W合金以及Cu基合金等。这些基带立方织构的取向为（001）[100]，非常有利于隔离层以及YBCO超导层的生长。高纯的Ni基带虽然可以获得很好的立方织构以及表面形貌，但是由于其磁性的存在以及较低的机械强度，人们更多地倾向于发展Ni基合金的RABiTS基带。

2) IBAD技术　这是一种物理气相沉积技术。如图13.7-6所示。在采用溅射、激光、离子束、电子束蒸发等技术制备薄膜时，引入一定能量和角度的离子束对沉积在衬底上的薄膜进行轰击，使得只有一种取向的晶粒可以生长，从而形成立方织构。在Ni及Ni基合金基带上采用IBAD技术已经制备出具有立方织构的MgO、YSZ、GZO等。

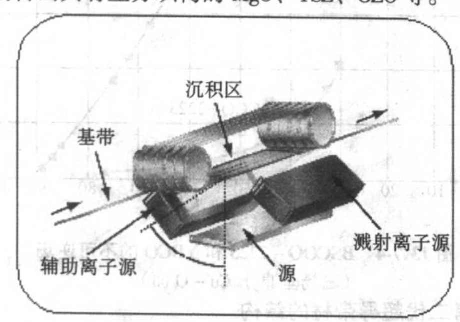


图 13.7-6　离子束辅助沉积技术示意图

3) ISD技术　类似IBAD技术，也是在多晶基带上沉积一层具有立方织构的种子层。但是ISD技术不采用离子束辅助，而是在沉积时直接将基带倾斜一定的角度，让某些取向的晶粒择优生长。该技术最早由日本的Hasegawa提出，而后在Argonne和THEVA得到了发展，并制备出了具有一定性能的涂层导体。

(2) 隔离层

在第二代高温超导带材中隔离层主要有以下几个作用：一、要把衬底的织构传递给YBCO，同时为YBCO的生长提供一个连续的、平整的、化学上稳定、匹配的表面。要满足这一条件，隔离层必须能够在基带上外延生长，将基带的织构继承下来。二、阻止衬底中金属原子向超导层的扩散以及超导层中的氧向衬底的扩散。即便是很少量的阳离子扩散到超导层中也将会严重影响带材的超导电性，如3%的Ni替代Cu位，将会使得YBCO的 T_c 降到77 K以下；YBCO中的氧向基带的扩散既影响超导电性，也会造成基带的氧化，影响机械性能。三、隔离层要有比较好的机械稳定性，还要能够和超导层、基带结合良好。因此在选择隔离层的时候其晶格常数、热胀系数与基带和超导层的匹配变得很重要。表13.7-4列出了一些材料的这方面的性能和参数。目前的隔离层一般都由多层薄膜复合构成。图13.7-7为美国AMSC公司的基于RABiTS技术的超导带材的常见结构，其隔离层由 Y_2O_3、YSZ和 CeO_2 构成。日本Fujikura公司用 CeO_2 作为YBCO和IBAD技术制备的GZO层之间的一种隔离层，如图13.7-8所示。一般情况下，隔离层由三部份组成：最下面的部分能够进一步地获得更好的立方织构和表面；中间部分起到阻止超导层和衬底之间的扩散；上面部分的选择要求和YBCO更加匹配，在其上面易于生长出高性能的YBCO层。

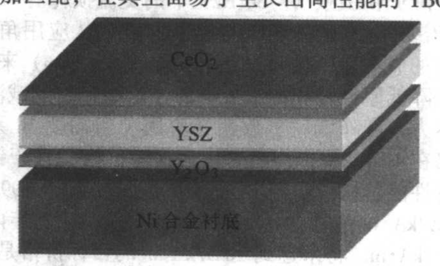


图 13.7-7　AMSC涂层导体的隔离层结构

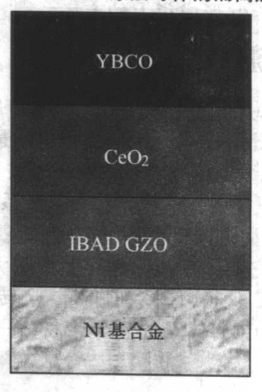


图 13.7-8　Fujikura涂层导体的隔离层结构

表 13.7-4　第二代高温超导带材隔离层的选择及制备

材料	晶格常数/10^{-10} m	晶格失配度/%		800℃时的氧扩散系数/$cm^2 \cdot s^{-1}$	制备方法
		YBCO	Ni		
TiN	4.242	10.43	18.49		PLD，溅射
MgO	4.210	9.67	17.74	8×10^{-22}	电子束，PLD
$BaZrO_3$	4.193	9.27	17.34		CSD，PLD
NiO	4.177	8.89	16.96		SOE，MOCVD
$BaSnO_3$	4.116				PLD
Ag	4.086	5.50	14.77		蒸发，电子束，溅射
$SrRuO_3$	5.573	3.08	11.17		溅射
Pt	3.923	2.70	10.72		电子束，溅射
$SrTiO_3$	3.905	2.16	10.26	6×10^{-11}	CSD



续表 13.7-4

材料	晶格常数/10^{-10} m	晶格失配度/% YBCO	晶格失配度/% Ni	800℃时的氧扩散系数/$cm^2 \cdot s^{-1}$	制备方法
Pd	3.890	1.89	9.87		蒸发，电子束，溅射
$LaMnO_3$	3.880	1.60	9.70	8×10^{-15}	溅射
(La，Sr) MnO_3	3.880	1.60	9.70	5×10^{-15}	溅射
$LaNiO_3$	5.457	0.98	9.07		溅射
Eu_2O_3	10.868	0.54	8.64		CSD
Ir	3.840	0.50	8.45	5×10^{-12}	溅射
CeO_2	5.411	0.12	8.22	6×10^{-9}	电子束，PLD，溅射
Gd_2O_3	10.813	0.07	8.17	7×10^{-10}	CSD，电子束
$La_2Zr_2O_7$	10.786	-0.20	7.90		CSD
$LaAlO_3$	5.364	-0.75	7.35		CSD
Y_2O_3	10.604	-1.89	6.22	6×10^{-10}	电子束
$Gd_3Zr_2O_7$	5.264	-2.64	5.47		CSD
Y_3NbO_7	5.250	-2.88	5.23		CSD
Yb_2O_3	10.436	-3.50	4.61		CSD，溅射
YSZ	5.139	-5.03	3.07	2×10^{-8}	PLD，电子束，溅射
Ni	3.524				

(3) YBCO 超导层

涂层导体的性能主要由 YBCO 层质量决定。能承载高的超导电流是涂层导体的最重要的指标，这就要求 YBCO 层要有尽可能高的临界电流密度。如前所述，YBCO 的极限临界电流密度可以达到 10^9 A/cm²，一般的在单晶上外延生长的 YBCO 薄膜的临界电流密度在 $10^6\sim10^7$ A/cm² 之间，在金属基带上的临界电流密度也接近这个水平，进一步提高临界电流密度难度较大。那么提高涂层导体的载流能力的另一个途径就是增加 YBCO 层的厚度。但是由于应力的存在，提高 YBCO 薄膜的厚度会带来临界电流密度的下降（图 13.7-9）。Izumi 等人采用多次涂覆的方法来尝试解决应力的问题。发现 J_c 基本没有变化（图 13.7-10）

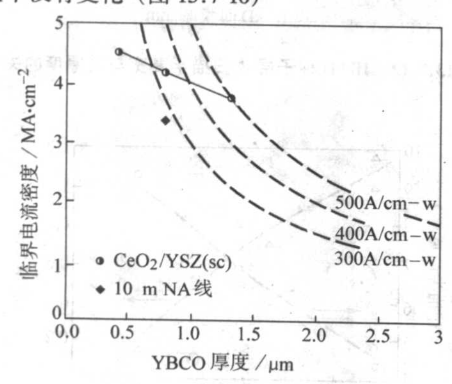


图 13.7-9　J_c 随厚度的变化

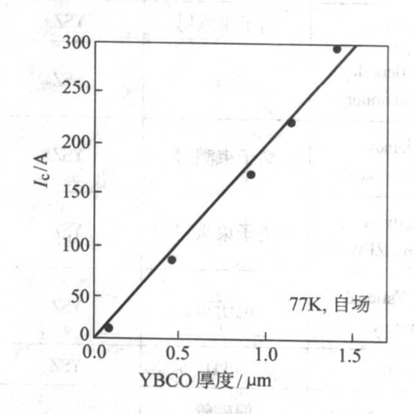
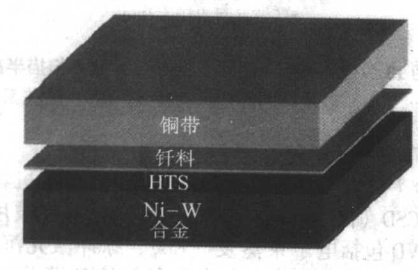


图 13.7-10　TFA－MOD 多次后 I_c 随厚度的变化

(4) 保护层

保护层一般是 Ag 或者 Au，厚度为 1 μm。除了保护超导层表面不被破坏以外，还起着与引线的连接以及失超保护作用。AMSC 提出了中心带的结构（图 13.7-11），在银保护层的外面用焊锡将 50～60 μm 厚的铜带焊接在涂层导体上，这样超导层位于几乎相等厚度的两层金属带子的中间，即保护了超导层，同时也强化了带材，还满足了工业上对超导带材的稳定性的要求。这种结构可能会成为工业化应用的标准结构。



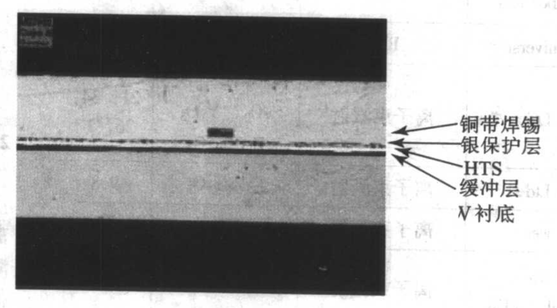


图 13.7-11　AMSC 涂层导体的中心带结构

2.2　第二代高温超导带材的制备

第二代高温超导带材的制备实际上是一种在纳米尺度上的可控的晶体外延生长。由于涉及到长尺度，因此是一种动态过程，进一步增加了难度。本节主要介绍基带（RABiTS 基带和 IBAD 基带）、隔离层以及超导层的制备。

2.2.1　基带的制备

(1) RABiTS 基带的制备

立方织构金属基带的制备过程类似于传统的轧制热处理工艺。将真空熔炼或者粉末冶金制备的 Ni 或者 Ni 基合金的锭子，经过预处理后，进行大变形量轧制，然后在 1 000 ~ 1 400℃退火处理。基带内将会形成立方织构，取向为（001）[100]。工艺条件的选择是获得高质量基带的关键。

（2）IBAD 基带的制备

Iijima et al. 最早将 IBAD 技术应用于涂层导体的研究。他们在多晶的 Ni 合金基带上采用离子束辅助沉积的方法制备出具有立方织构的 YSZ 层，其工艺条件是：Ar 离子的能量 300 ~ 1 000 eV，入射离子束与基片法向的角度在 30° ~ 60°。（111）的极图分析表明，YSZ 膜具有良好的平面内织构，其［111］方向平行于离子束入射角度。在此 YSZ 上面制备出了 $J_c = 6 \times 10^4$ A/cm^2 的超导薄膜。随后众多的研究小组开展了这方面的工作。部分结果见表 13.7-5。

表 13.7-5　一些主要的研究机构采用 IBAD 技术制备涂层导体种子层的结果

研究机构	薄膜制备方法	种子层材料	Δϕ
Fujikura Ltd	离子束溅射	YSZ	12
Lawrence Berkeley National Laboratory	PLD	YSZ	29
Los Alamos National Laboratory	离子束溅射	YSZ	11
University of Göttingen，ZFW	离子束溅射	YSZ	10 – 12
Argonne National Laboratory	电子束	YSZ	13
Neocera Inc.	PLD	YSZ	12
CSIRO	偏磁管溅射	YSZ，CeO_2	10，39
INFP	离子束溅射	YSZ，CeO_2	19，11
Shanghai Institute of Metallurgy	电子束	YSZ，CeO_2	14，N/A
Institute for Metallic Materials，Dresden	PLD	YSZ，Pr_6O_{11}	9，11
Massachusetts Institute of Technology	电子束	YSZ $La_{1-x}Ca_xMnO_3$	N/A，N/A
Oak Ridge National Laboratory	PLD	CeO_2	28
Chalmers University	PLD	CeO_2	10
Fujikura Ltd.	离子束溅射	$Hf_{0.74}Yb_{0.26}O_2$，CeO_2，Y_2O_3，$Zr_2Sm^2O_7$	21，34，26，17
Fujikura Ltd.	离子束溅射	$Gd_2Zr_2O_7$	9.8
Superpower	离子束溅射	N/A	12
Institut für Materialphysik，ZFW	离子束溅射	$InSn_xO_y$	12.6
Stanford University	电子束	MgO	7
Los Alamos National Laboratory	电子束	MgO	6 ~ 8

续表 13.7-5

研究机构	薄膜制备方法	种子层材料	Δϕ
Los Alamos National Laboratory	离子束溅射	MgO	6 – 8
California Institute of Technology	电子束	MgO	10
Institute for Metallic Materials，Dresden	PLD	MgO	20

目前采用 IBAD 技术制备的 YSZ、GZO、MgO 三种种子层都具有很好的立方织构，并在其上面外延生长出了高质量的涂层导体。YSZ 需要 1 μ 的厚度才能获得满足需要的立方织构取向；而 IBAD – GZO 也较厚，但其能在很宽的范围内生长，且速度较快；MgO 可以在几个单胞的厚度内形成立方织构，有利于提高涂层导体的沉积效率。图 13.7-12 是 IBAD – YSZ 和 IBAD – MgO 的 ϕ 扫描半高宽随薄膜厚度的变化。从中可以看出，MgO 在 10 nm 的厚度内 ϕ 扫描半高宽已小于 10°，而 IBAD – YSZ 需要 1 μm 以上的厚度。但是 IBAD – MgO 对衬底的要求较为苛刻，图 13.7-13 就反映了衬底的表面粗糙度对于在 IBAD – MgO 上生长的 YBCO 的影响。

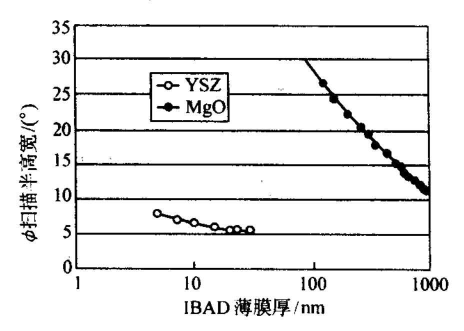


图 13.7-12　IBAD 种子层 ϕ 扫描半高宽与其厚度的关系

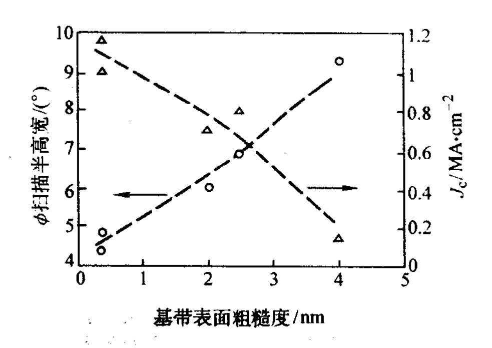


图 13.7-13　基带表面粗糙度与 YBCO ϕ 扫描半高宽（△）以及其临界电流密度 J_c（○）的关系

2.2.2　隔离层的制备

PVD（物理气相沉积）、MOCVD（金属有机物化学气相沉积）、CSD（化学溶液沉积）等各种技术都被用来制备隔离层。PVD 包括电子束蒸发（EB）、脉冲激光沉积（PLD）、溅射（sputtering）等，工艺技术和传统的薄膜外延生长类似。CSD 包括溶胶凝胶技术（sol – gel）、金属有机物沉积（MOD）等。其成本可能较 PVD 方法会低一些，但是工艺的重复性、稳定性还有待深入的工作。

2.2.3　YBCO 的制备

对于涂层导体来讲，YBCO 的制备过程必须是连续的、稳定的动态沉积过程，其沉积效率以及沉积速率成为制备涂



层导体的重要指标。工业上的几种可以大规模沉积薄膜的技术手段如PLD、MOCVD、MOD、蒸发技术以及溅射技术等都有可能成为规模化制备涂层导体的选择。限于篇幅，本文将简单介绍前三种技术手段。

(1) 激光沉积

激光制备涂层导体的工作原理如图13.7-14所示。用激光束将靶材加热蒸发，沉积到运动的基带上。沉积过程中激光束的功率、脉冲的能量、频率、靶材的表面状况以及基带温度的均匀性和运动速度等都是决定YBCO质量的重要参数。

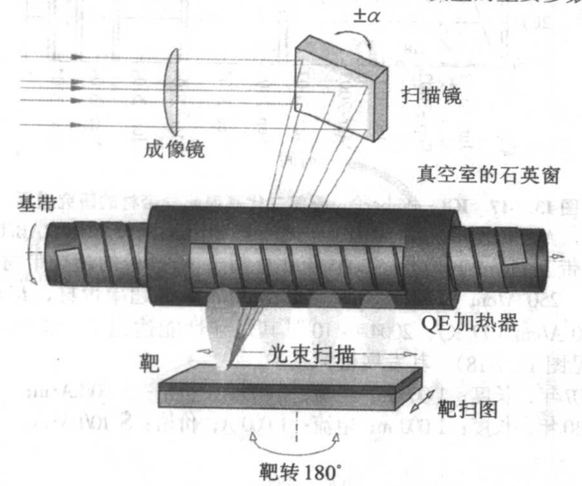


图13.7-14　激光沉积技术制备涂层导体的工作原理

(2) 金属有机物化学气相沉积

将Y、Ba、Cu的先驱物溶液通过一个输运系统引入恒温蒸发器快速蒸发，蒸汽被高压Ar气运送，通过一个加热管道，然后被喷射到加热的衬底上。YBCO的成相温度在700～800℃之间，气压在1～5 Torr，其中氧偏压在0.3～4 Torr。MOCVD的沉积速度极快，可以达到1 μm/min。但是速度太快不利于高质量的薄膜的生长。先驱物的流动速度是决定薄膜生长速率的一个关键因素，它和薄膜的生长速率以及YBCO的超导临界电流密度的关系如图13.7-15所示。

(3) 金属有机物沉积

MOD技术是一种广泛应用于工业领域的涂层手段。用这种方法制备涂层导体速度快，适合涂层导体的大规模生产，为成本的降低带来可能。关键是解决工艺技术的可靠性、稳定性并能否进一步提高带材的性能，达到实用化要求。

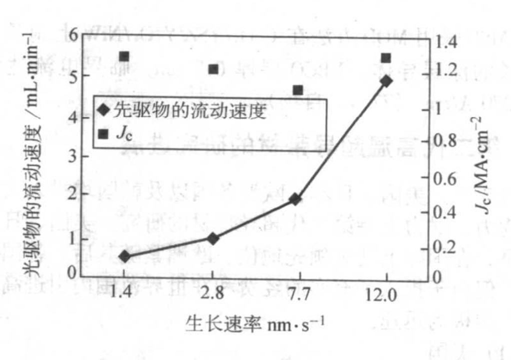


图13.7-15　先驱物的流动速度与薄膜的生长速率以及YBCO的超导临界电流密度的关系

为了避免$BaCO_3$的形成一般采用三氟乙酸盐溶液作为先驱物，这样在热分解过程中会形成BaF_2：

$$Ba(O_2CCF_3)_2 \rightarrow BaF_2 + (2CO_2 + C_2F_4)(g)$$

BaF_2在随后的更高的温度下和水汽反应转变成BaO和HF气体。然后BaO、Y_2O_3和CuO反应生成YBCO。整个过程分为四个部分：先驱物的形成、先驱物的涂覆、先驱物的分解和YBCO的形核和生长。

先驱物的形成　先将Y、Ba、Cu的乙酸盐按一定的化学配比和三氟乙酸制成水溶液，经过浓缩成黏稠状后，将其重新溶解到甲醇中。

先驱物的涂覆　有两种方式。一种是浸蘸，一种是刮浆，也就是经过一个狭缝将先驱物涂覆到基带上。后者相对来讲，适于宽带，且均匀、易控、重复性好。

先驱物的分解　包括金属有机盐的热分解、有机物的去除等。反应式如下：

$$Y(O_2CCF_3)_3 + 2Ba(O_2CCF_3)_2 + 3Cu(O_2CCF_3)_2 \longrightarrow$$
$$0.5Y_2O_3 + 2BaF_2 + 3CuO + (nCO_2 + mC_xO_yF_z)$$

此过程的温度一般不超过600℃。水蒸气通常被引入来抑制$Cu(O_2CCF_3)_2$的蒸发。

YBCO的形核和生长　分解的先驱物薄膜按照下列反应式反应生成YBCO：

$$Y_2O_3 + 2BaF_2 + 3CuO + 2H_2O \rightarrow YBCO + 4HF$$

在这一过程里首先是BaF_2和水反应，同时YBCO在隔离层的表面形核，然后生长。先驱物薄膜转变为YBCO薄膜后将会导致原薄膜厚度减少50%以上。图13.7-16为YBCO形成过程的示意图。

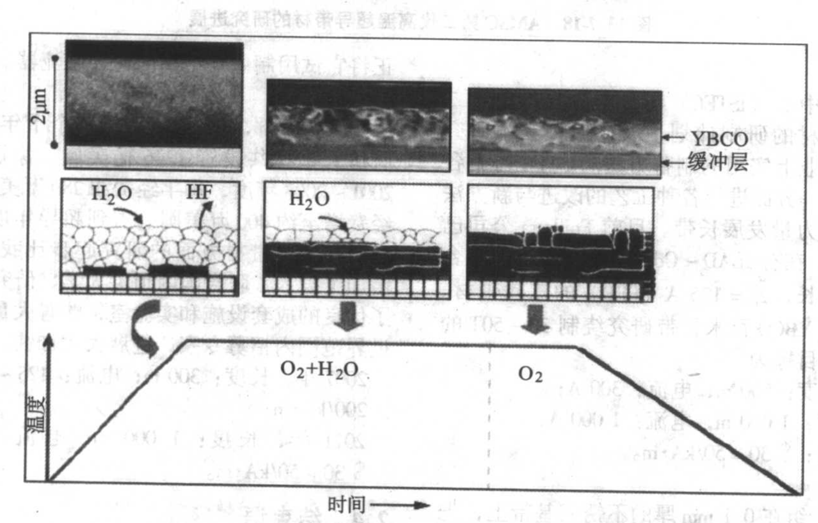


图13.7-16　三氟乙酸盐分解形成YBCO的过程示意图

AMSC采用MOD方法在CeO_2/YSZ/Y_2O_3/NiW上制备出了10 m长的涂层导体，YBCO层厚0.8 μm，临界电流达到了250～270 A/cm²（77 K，自场）。

2.3 第二代高温超导带材的研究进展

近年来，美国、日本、欧洲各国以及韩国均投入大量人力、物力、财力支持第二代超导带材的研究。美国、日本起步较早，在国际上处于领先地位。欧洲紧随其后。韩国起步较晚，但由于投入了充实的经费和在世界范围内引进高级人才，发展极为迅速。

（1）美国

美国国会在2001年批准了“加速涂层导体启动工程”（ACCI），该计划主要强调了Y系高温超导带材的重要性并制订了相应的电力工业长远规划，旨在推动高温超导在强电领域的发展、应用及产业化。美国国会责成Los Alamos National Laboratory（LANL）和Oak Ridge National Laboratory（ORNL）负责该项工程，协作单位主要有美国能源部所属各国家实验室、多所大学以及多个商业公司。美国LANL实验室和IGC－SuperPower公司合作，侧重于IBAD（离子束辅助沉积）技术的研究；ORNL实验室和AMSC公司合作，侧重于在RABiTS基带上制备Y系带材的研究。IGC-SuperPower公司2004年7月采用激光沉积技术在IBAD－MgO上制备出100 m长I_c达70 A的第二代高温超导带材；2005年1月采用MOCVD技术制备出97 m长I_c超过100 A的第二代高温超导带材。图13.7-17给出了其近年来的进展情况。

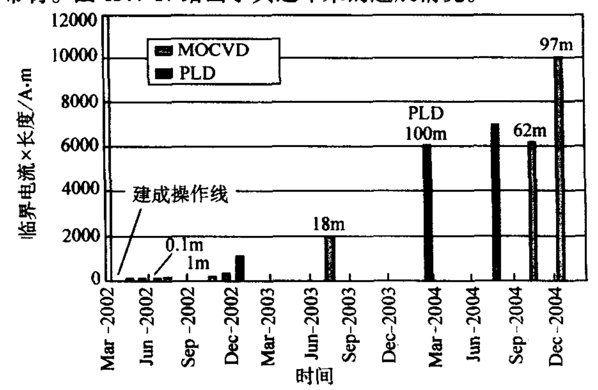


图13.7-17 IGC—SuperPower第二代高温超导带材的研究进展

AMSC公司采用MOD（金属有机物沉积）技术在RABiTS基带上制备YBCO层。2004年2月制出10 m长的超导带材，I_c = 250 A/cm（77 K）；8月制备出30 m长的超导带材，I_c = 170 A/cm（77 K）；2004年10月其短样性能达到了330 A/cm（见图13.7-18）。其发展目标是

2007年，长度：1 000 m；电流：1 000 A；价格：$ 50/kA·m；

2010年，长度：1 000 m；电流：1 000 A；价格：$ 10/kA·m。

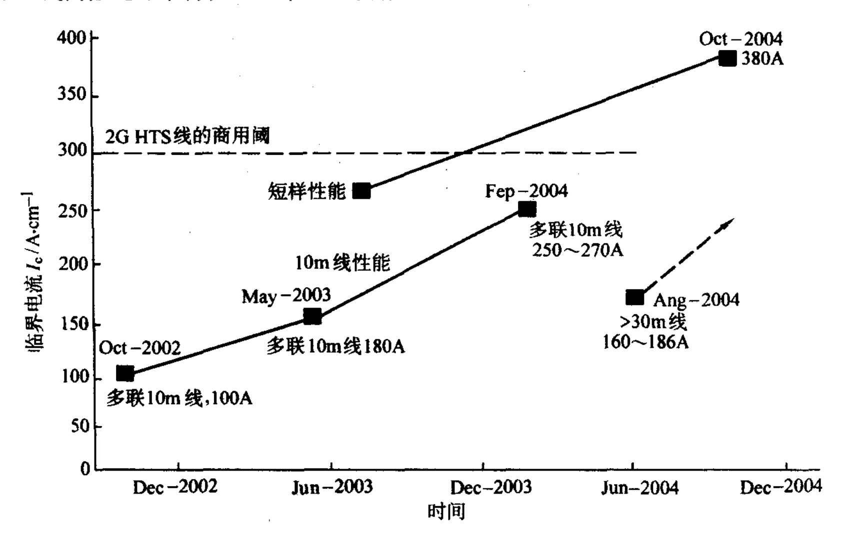


图13.7-18 AMSC第二代高温超导带材的研究进展

（2）日本

日本国际超导技术中心（ISTEC）与日本政府推出第二代（Y系）高温超导带材的研制计划，该计划将集中研究1 km长的Y系带材和工业上实用的制备方法。ISTEC协调各个商业公司进行研究，一方面进行各种工艺的改进与新方法的探索，另一方面集中力量发展长带。目前Fujikura公司已开发出大型IBAD设备，在有IBAD－$Gd_2Zr_2O_7$过渡层的镍合金基带上制备出100 m长，I_c = 126 A（PLD）的二代带材。日本一些公司正计划用YBCO百米长带研究绕制30－50T的组合实验磁体。其发展目标为

2007年，长度：500 m；电流：300 A；

2010年，长度：1 000 m，电流：1 000 A，

价格：$ 30～50/kA·m。

（3）欧洲

德国Goettingen的小组在0.1 mm厚的不锈钢基带上，先用IBAD技术沉积YSZ过渡层，再用快速PLD法沉积YBCO超导膜，在77 K自场下，获得6.1 m，I_c = 357 A/cm的带材，正将它试用制做新型高温超导限流器。

4）韩国

其科技部2001年启动了一个十年计划的超导项目，政府和工业界共投资1.46亿美圆。涂层导体材料研究项目2001～2003年度，每年经费约280万美圆，2003～2004年度，经费增至约400万美圆。占到超导年度经费总额的近30%。韩国在Y系带材方面的研究起步比我国晚，但近三年大幅增加了投入，联合国内顶尖大学、研究院和工业公司，建立了优良的成套设施和实验室，购置大量先进测试设备，并在世界范围内招募专家，进展大大加快。发展目标：

2007年，长度：300 m；电流：125～150 A；价格：$150～200/kA·m；

2011年，长度：1 000 m；电流：500～750 A；价格：$ 30～50/kA·m。

2.4 结束语

很显然近年来第二代（Y系）高温超导带材不仅成为当



前国际上超导研究的热点，而且进展很快。作为真正的液氮温区的实用高温超导材料，第二代超导带材的突破将会真正地启动超导技术在工业上的大规模应用。

3　超导块材

高温氧化物超导体是一种陶瓷材料，用常规陶瓷烧结工艺制备的氧化物超导体由许多细小的晶粒组成，由于高温超导体的相干长度很短，在晶界处属常导性质，因而在整体上表现为弱连接的颗粒超导性行为。氧化物超导体又是一种各向异性材料，结晶取向无规则的烧结体不可能具有高临界电流密度（J_c），而且 J_c 在磁场下急剧下降，无法达到实际应用的要求。

1988 年，AT&T 贝尔实验室的 S. Jin 等人报导了一种称为熔融织构生长（MTG）工艺制备 YBaCuO（YBCO）超导体的方法，用该方法制备的 YBCO 超导体的密度大于烧结材料，减少了弱连接，同时显示出明显的 *c* 轴择优取向，J_c 比烧结材料要高出 1～2 个数量级，在 77 K 温度和自场条件下达到 10^4 A/cm^2 的量级，而且 J_c 随外场的变化不大。在此基础上，一系列改进的熔化生长工艺相继被报导，又通过添加过量的 Y_2BaCuO_5（211）相诱发位错和层错等结构缺陷增加材料的磁通钉扎能力、添加金属 Pt 细化 211 相颗粒等进一步提高了材料的 J_c，以及采用顶部籽晶技术使材料生长时形成单一的结晶核心，并控制材料的结晶取向，生长成"单畴"（畴内是强耦合）的超导材料。

3.1　熔化法 YBCO 超导体

3.1.1　YBCO 的伪二元相图

由图 13.7-19 所示的 Y-Ba-Cu-O 伪二元相图可以看出，将 $YBa_2Cu_3O_7$（123）相加热到 1 200℃ 以上，使其分解为 Y_2O_3（200）相和富 Ba 富 Cu 的液相（L），随后冷却时，200 相与 L 相发生包晶反应，生成 Y_2BaCuO_5（211）相，即

$$Y_2O_3 + L相\ (BaCuO_2,\ CuO) \longrightarrow Y_2BaCuO_5 \quad (13.7\text{-}1)$$

当从包晶转变温度冷却时，211 相与 L 相反应生成 123 相，即

$$Y_2BaCuO_5 + L相\ (3BaCuO_2 + 2CuO) \longrightarrow 2YBa_2Cu_3O_7 \quad (13.7\text{-}2)$$

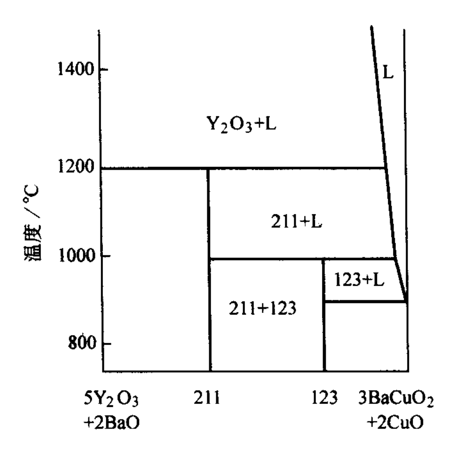


图 13.7-19　Y-Ba-Cu-O 的伪二元相图

123 相成核以后，沿 *ab* 面长大。这种生长是通过 211 相与液相界面的 Y 元素向 123 相与液相的界面扩散来维持，扩散动力来自两种界面处 Y 的浓度梯度。在 123 晶粒长大的同时，新的 123 相晶粒以面对面的形态成核。这种成核不断重复，形成了片层状结构，直至发生畴与畴的碰撞为止，从而生成晶粒定向取向的多畴结构。

3.1.2　熔化工艺的发展

在 S. Jin 等人报导的熔融织构生长（MTG）工艺的基础上，一些改进的熔化工艺相继被提出，如改进的熔融织构生长（MMTG）工艺、淬火熔化生长（QMG）工艺或称为熔化粉末熔化生长（MPMG）工艺等。图 13.7-20 给出了几种主要熔化工艺的示意图。

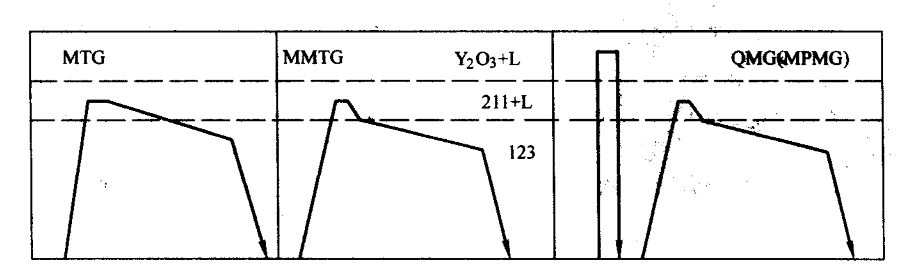


图 13.7-20　各种熔化工艺的示意图

（1）熔融织构生长（MTG）

将 123 相烧结体升温至 1 100℃，使其部分熔化，分解成 211 相和 L 相。从 1 100℃ 缓慢降温至 900℃，生成 *c* 轴择优取向的 123 相。由于从过高的温度缓慢降温，使 211 颗粒粗化，阻碍了 123 相的连续生长，通常得到多畴样品，且畴间连接不理想。

（2）改进的熔融织构生长（MMTG）

为了避免 211 颗粒的粗化，在 1 100℃ 短时间保温后，快速冷却到 123 相包晶反应温度以上的大约 1 020℃，然后缓慢冷却。这种改进的工艺不仅使在包晶反应后被俘获在 123 相晶体中的 211 颗粒细化，而且改善了畴间的连接。但是这种方法得到的 211 颗粒仍然不够精细弥散。由于 MMTG 工艺取代了 MTG 工艺，得到了实际应用，通常在提到 MMTG 工艺时也简称为 MTG 工艺。

（3）淬火熔化生长（QMG）

将 123 相加热到 Y_2O_3 + L 相温区后用铜板淬火，将淬火片研磨成粉均匀混合后再成型，然后加热到 211 + L 相温区，以 Y_2O_3 为核进行 211 相的包晶反应，再用 MMTG 工艺冷却。采用这种淬火熔化生长工艺可以获得具有精细弥散的 211 相的微观组织，使材料的 J_c 得到较大幅度的提高。

3.1.3　YBCO 超导块的制备

当采用 123 成分和 MTG 工艺制备大尺寸样品时，由于在高温下液相流失的缘故，样品容易变形而且疏松。大样品中的取向晶体的尺寸比较小，这些小晶体被大角度晶界分开，阻碍电流回路的连通。因而材料的 J_c 也不会很高。为此，对 MTG 工艺进行了下列改进。

（1）211 相的掺杂

为了提高样品的致密度，将成分选择为 $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_7$，相当于在 123 相中添加 40%（摩尔分数）的 211 相。由于 211 相的熔点高，在 MMTG 过程中始终保持固态，形成类

似海绵状的组织，可以保持较多的液相。除此以外，过量的211相还有降低123相分解温度的作用，进一步减少了液相的流失，使得通过211相和液相反应进行的123相的生长得以持续。含有过量211相的样品与123相样品比较，空隙少，形状规则，而且 J_c 得到提高。图13.7-21给出了211相掺杂量对 J_c 的影响。

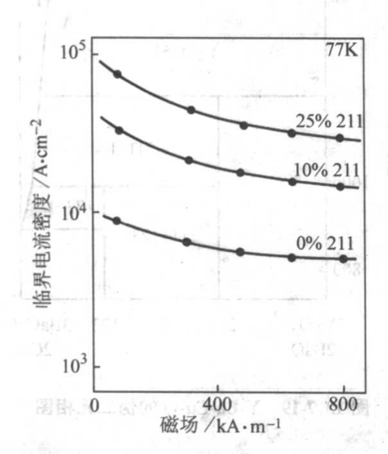


图 13.7-21　211 相掺杂量对 J_c 的影响

加入过量211相引入钉扎中心的事实已由透射显微镜的观察结果证实。由于211相的尺度（~1 μm）远大于相干长度，本身并不能成为钉扎中心，但由211相诱发的位错和层错的尺度可以与相干长度比拟，起到磁通钉扎的作用。图13.7-22和图13.7-23显示的投射电镜照片中具有孪晶条纹的背底为123相基体，球状物为211颗粒，可以看到211相周围的位错网和堆垛层错。

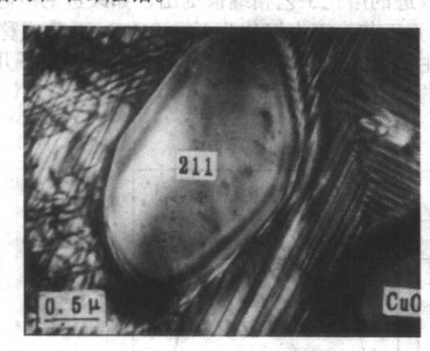


图 13.7-22　211 相周围的位错网

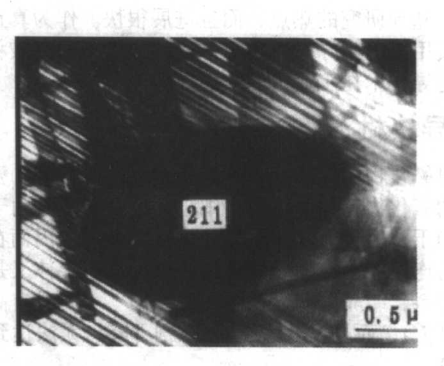


图 13.7-23　211 相周围的堆垛层错

（2）Pt的掺杂

Ogawa等人的研究结果表明，少量Pt（0.3%～1.0%，质量分数）的掺杂有细化YBCO中211相颗粒的作用。图13.7-24a，b显示了掺Pt和未掺Pt样品的金相偏光照片的比较，可以看出211相的颗粒由于掺Pt而细化而且分布均匀，相应地磁滞回线展宽（图13.7-25），表明Pt的掺杂有效地增加了磁通钉扎。扫描电镜和能谱分析结果显示Pt通常是以Pt、Ba和Cu的化合物沉淀相存在。

除此以外，发现 $BaSnO_3$、CeO_2 和Rh等对细化211相也有明显效果。

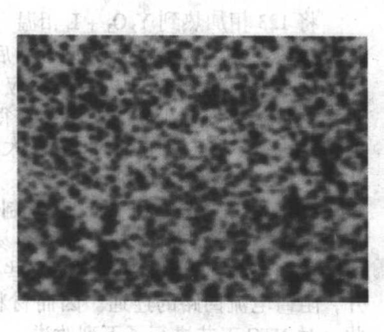
（3）顶部籽晶

在晶体生长的过程中，为了抑制自发成核和控制结晶取向得到 *c* 轴取向的单畴材料，在改进的熔融织构生长工艺的基础上使用了顶部籽晶技术。利用籽晶的晶体取向引导材料生长，使之生成具有完整 *c* 轴取向的单畴YBCO超导块。常常选用熔点比YBCO高的同族氧化物超导晶体作为籽晶，因为它们之间具有好的晶格匹配性，而且在YBCO生长过程中不会熔化。表13.7-6为用差热分析仪测量得到的多种RE-123相超导材料的包晶反应温度 T_f，为籽晶的选择提供了依据。

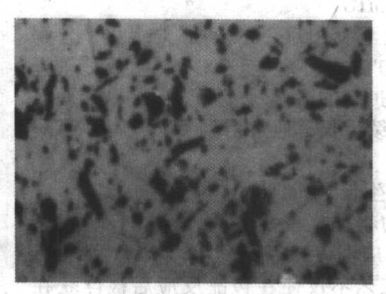
$NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（Nd-123）和 $SmBa_2Cu3_3O_{7-\delta}$（Sm-123）的包晶反应温度较高，容许在YBCO块的熔融织构生长工艺中设置较高的熔化温度，有利于Y-123相的充分分解，又不会导致籽晶熔化丧失对YBCO晶体生长方向的诱导作用。

（4）单畴超导块的制备

YBaCuO单畴超导块的工艺流程如图13.7-26所示，大致可分为先驱物粉末的制备和成型、单畴晶体的熔融织构生长及后氧化处理等几个步骤。



(a)



(b)

图 13.7-24　掺 Pt 和未掺 Pt 样品的金相偏光照片（×200）



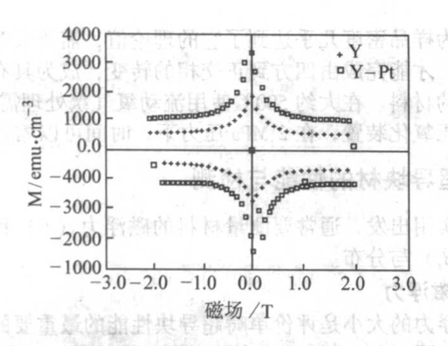


图 13.7-25　掺 Pt 和未掺 Pt 样品的磁滞回线

表 13.7-6　RE-123 相的包晶反应温度

元素	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Y	Ho	Er	Yb
T_f/℃	1 090	1 060	1 050	1 030	1 010	1 000	990	980	900

1）先驱物粉末的制备　化学纯的 Y_2O_3、$BaCO_3$ 和 CuO 原料，按 Y∶Ba∶Cu = 1.8∶2.4∶3.4 的比例配制，经充分混合后放置于氧化铝坩埚中，在 920～930℃预烧结 24 h。烧结过程中炉内通过流动空气，以降低加热过程中碳酸盐分解产生的 CO_2 浓度，使分解及合成反应加速进行。待冷却后，将烧结物翻转再在同样温度下烧结 48 h 形成先驱物粉。X 射线衍射显示该先驱物粉由 $YBa_2Cu_3O_y$（Y-123）相和 Y_2BaCuO_x（Y-211）相构成。这种 $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_y$ 的配比相当于在 Y-123 相的基础上加入 40%（mol）的 Y-211 相，其目的是为了在熔化过程中形成高熔点的骨架，减少液相流失。

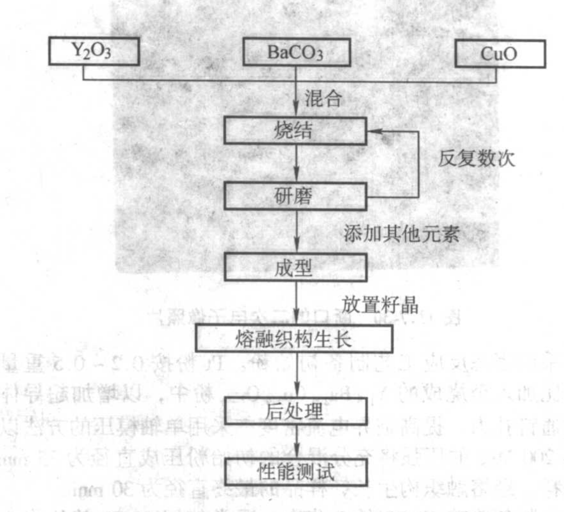
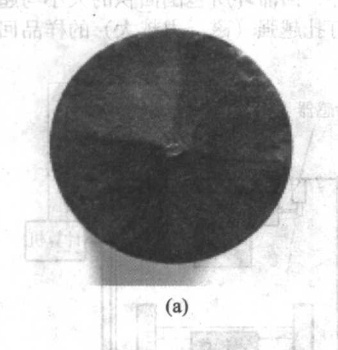
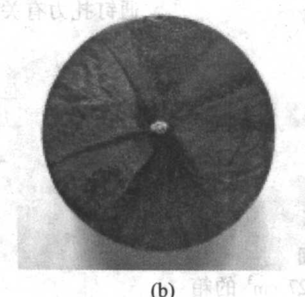


图 13.7-26　YBaCuO 单畴超导块的工艺流程

2）熔融织构生长　先驱粉用单轴模压工艺和冷等静压技术成型。在成型块入炉前将籽晶放置在上表面的中心。先升温至约 1 050℃，使坯料部分熔化，然后快速降温至 YBCO 材料的包晶反应温度以上的大约 1 010℃，防止 211 相长大。随后以 0.2～1.0℃/h 的降温速率降到约 970℃，使 123 相通过包晶反应定向凝固，形成与籽晶取向一致的 c 轴择优取向晶体。图 13.7-27 显示了采用顶部籽晶技术和 MMTG 工艺生长的 YBCO 块的形貌。


(a)


(b)


(c)

图 13.7-27　MMTG 样品的宏观形貌

通过样品表面结晶形貌的宏观观察可以简单地判断样品的结晶状况。图 13.7-27a）为结晶良好的单畴样品，其顶表面以籽晶为中心分成四个扇区，没有自发成核的结晶。非单畴样品大致有两种类型，一种是由于籽晶熔化形成的（见图 13.7-27b），另一种是由非籽晶的自发成核形成的（见图 13.7-27c）。前者显示出多于 4 个的扇区，后者是无规则的多晶。

3）熔融织构材料的微观结构　图 13.7-28 显示了 MMTG 法 c 轴取向样品上表面的 X 射线测量结果，其 2θ 衍射谱只有（00l）峰。（005）峰摇摆曲线的半高宽 $\Delta\theta$ 仅 0.6°，表明 MMTG 样品的 c 轴取向度非常高。图 13.7-29 的 x 射线极图也证实了样品的准单晶结构。图 13.7-30 的扫描电镜照片显示出 MMTG 样品具有明显高致密度的层状组织。

4）氧化后处理　生长出的超导块经随后的 450～500℃ 的长时间氧处理（流动氧或高压氧）后，从四方的非超导相转变到正交的超导相结构。

5）批量化制备单畴 YBCO 超导块材　YBCO 熔融织构块材作为一种产品，除了必须有好的超导性能和力学性能以外，工艺的重复性和实现批量化生产也是至关重要的。此处以文献为例叙述批量生产 30 mm 直径 YBCO 单畴超导块的工艺过程。

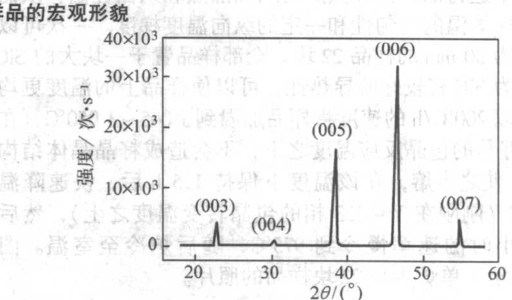


图 13.7-28　X 射线 2θ 衍射谱

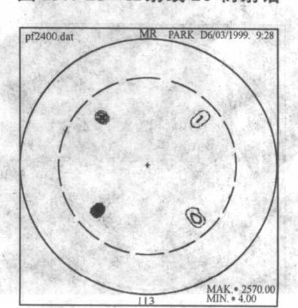


图 13.7-29　X 射线极图

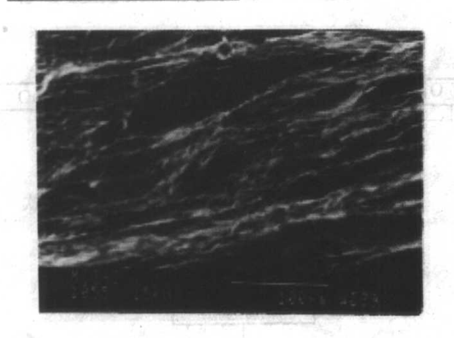


图 13.7-30 断口的二次电子像照片

采用固态反应工艺制备初始粉。Pt 粉按 0.2~0.5 重量百分比加入至烧成的 $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_{7-y}$ 粉中，以增加超导体的磁通钉扎力，提高临界电流密度。采用单轴模压的方法以 150~200 MPa 的压强将充分混合的初始粉压成直径为 35 mm 的坯料。经熔融织构生长，样品的最终直径为 30 mm。

在制备单畴 YBCO 的工艺中，通常使用 Al_2O_3 基片作为垫底材料。但是 Al_2O_3 容易与 YBCO 中的低熔点相发生反应，从而改变样品的成分，不利于样品的晶体生长。为了避免这一缺点，用 MgO 单晶片将样品和 Al_2O_3 片分开，因为熔化的 YBCO 和 MgO 单晶不发生反应。另外，在压制样品时，样品底部的 YBCO 粉末中掺入了 15% 重量比的 Yb_2O_3，降低熔点避免底部的自发成核以及 MgO 对样品结晶的引导。

YBCO 样品入炉前，将 Sm-123 籽晶置于样品上表面的中心。图 13.7-31 是入炉前样品、籽晶和垫底材料的组合示意图。

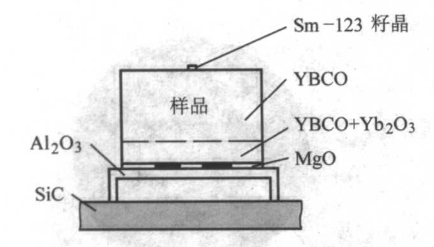


图 13.7-31 样品、籽晶和垫底材料的组合图

YBCO 的晶体生长是在有效尺寸为 27×27×27 cm^3 的箱式电阻炉中进行的。该加热炉为六面加热和六面控温，从而保证了横向炉温的均匀性和一定的纵向温度梯度。一次可以生长直径为 30 mm 的样品 22 块。全部样品置于一块大的 SiC 板上，因为 SiC 有较好的导热性，可以使样品上的温度更均匀。首先以 200℃/h 的速度将样品加温到 1 045~1 050℃（在 Sm-123 籽晶的包晶反应温度之下，不会造成籽晶晶体结构的破坏），使之半熔，在该温度下保持 1.5 h 后，快速降温至 1 010℃（刚刚在 Y-123 相的包晶转变温度之上），然后以 0.3℃/小时的速率慢冷到 975℃，随后炉冷至室温。图 13.7-32 显示了单炉生长 22 块样品的照片。

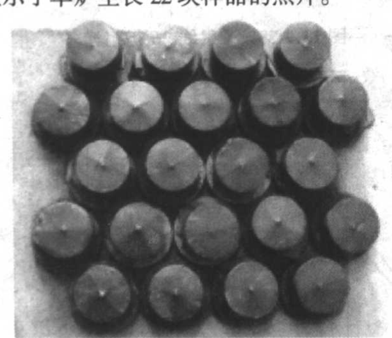


图 13.7-32 单炉生长样品的照片

因为样品密度几乎达到了它的理论值，需要长时间的氧化处理，才能完成由四方到正交相的转变，成为具有良好超导性能的材料。在大约 500℃使用流动氧气氛处理需要 7 天，使用高压氧化装置，在 2 MPa 压力下，时间可以缩短一半。

3.2 超导块材的性能与检测

从实用出发，通常要测量材料的磁浮力（F）和俘获场强度（B_t）与分布。

3.2.1 磁浮力

磁浮力的大小是评价单畴超导块性能的最重要的实用参数之一。图 13.7-33 是磁浮力测试系统示意图。被测超导块固定在液氮容器中，NdFeB 磁铁吸附在铁制固定架上，便于不同直径样品测量时相应磁铁的更换及调整磁铁位置，使两者轴线重合、相对表面平行。位移传感器和压力传感器分别固定于上下板上。测量时，首先在磁铁远离超导块的情况下向容器中注入液氮，使超导体冷却至液氮温度。接着启动电机，通过丝杠引导磁铁以恒定速度向下朝超导体移动，直至某一设定距离反向移动，远离超导样品。在此期间采集压力传感器和位移传感器的信号，绘出力随距离变化的图形。图 13.7-34 是一个直径 30 mm，厚 18 mm 的 YBCO 超导块在 77 K 温度和 0.5 T 磁场下磁浮力的测量结果。当磁铁向超导样品移动时，磁浮力表现为排斥力，并随相对距离的缩短而增大，在距离接近零时达到最大值 F0；磁铁远离超导样品移动时，出现吸引力，抵消一部分排斥力，随着距离的增大，在某一位置合力为零，继续增大距离，磁浮力表现为完全的吸引力，吸引力随相对距离的变化有一峰值。整个磁浮力曲线形成一个回滞环，回滞环所包围面积的大小与超导块的磁通钉扎力有关，钉扎越强（磁浮力越大）的样品回滞越小。

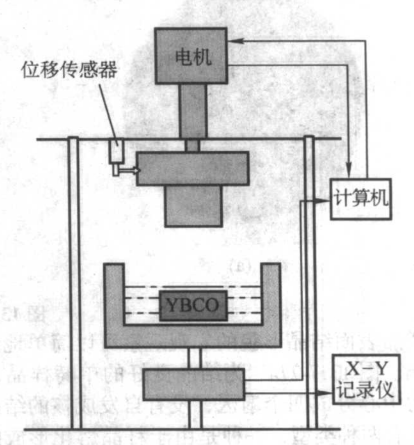


图 13.7-33 磁悬浮力测试装置示意图

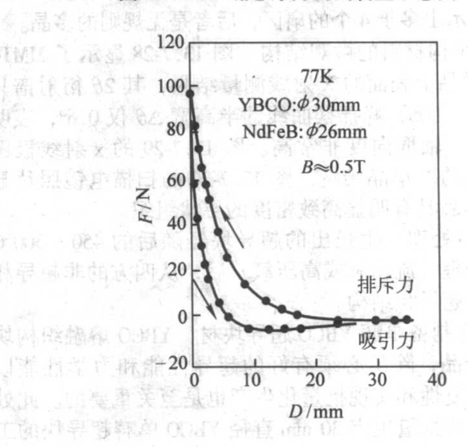
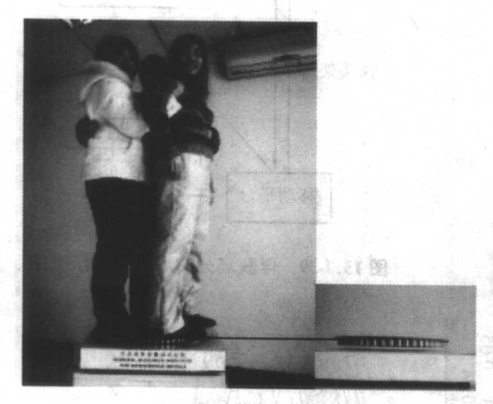


图 13.7-34 超导块磁浮力与距离的关系

磁浮力的大小既与超导材料的临界电流和单畴样品的尺寸有关，又与测试用磁铁的场强及磁场分布有关。样品的冷却方式和磁铁的移动速度等对磁浮力的测试结果都有影响，在测试中磁铁在某一位置停留时观察到磁浮力随时间的衰减，这是由样品中磁通蠕动引起的。另外，同一样品的重复测量值比首次测量值低5%左右，这可能是由于在热循环过程中不均匀收缩在样品内产生微裂纹引起的。图13.7-35显示了一个磁悬浮的演示装置，可以悬浮起超过200 kg的重量。



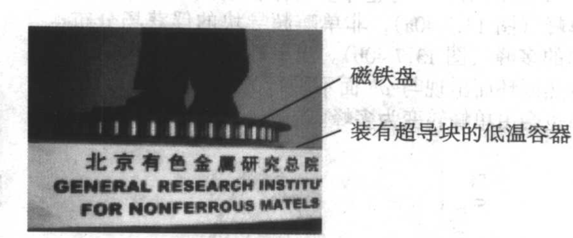


图13.7-35　超导磁悬浮演示装置

3.2.2　俘获磁场强度

当在外磁场 B_a 下把超导样品冷却到其临界转变温度 T_c 以下（称作场冷），然后将 B_a 减小到零时，由于样品中存在钉扎中心，磁通线在样品中呈梯度分布，在超导样品中有感应电流产生。感应电流会产生磁场，此时超导体类似于一个永久磁体，因此被称为超导永磁体或俘获场磁体（TFM）。俘获场 B_t 可以表示为 $B_t=\mu_0 J_c d$，其中 J_c 是超导体的临界电流密度，d 是超导体负载电流区的直径。高场超导永磁体要求超导体具有高的 J_c 和大的 d 值，这一点只有单畴超导样品可以满足。

图13.7-36显示了俘获场测量系统示意图，主要包括超导磁体、可变温的插入式内杜瓦瓶和样品测试架。提供外场的超导磁体在4.2 K温度下可以产生的最大中心场强为6 T（NbTi磁体）或15 T（Nb_3Sn 磁体），该磁场用 B_a 表示。超导块被固定在样品架上，再插入到磁体内的杜瓦中，通过缠绕在样品架上的加热丝和杜瓦底部的针型阀变温。磁场方向与超导块的轴线平行，即平行于单畴超导块的 c 轴方向。霍尔探头具有 $0.1\times0.1\ mm^2$ 有效面积。在实验过程中，首先将样品场冷；在移去外磁场的同时记录外场 B_a 和超导块表面磁场 B_s。由于 B_s 是 B_a 和超导块俘获场 B_t 叠加的结果，故 $B_t=B_s-B_a$。

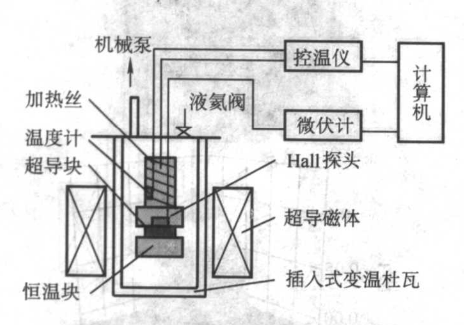


图13.7-36　俘获场测量系统示意图

图13.7-37是一个直径30 mm厚11 mm的单畴超导块在场冷（f_c）条件下的俘获场测量结果。首先，超导块被冷却到100 K（高于超导块的临界转变温度），然后按一定的励磁速度将外磁场 B_a 增加到5 T（由于 B_a 是在超导体处于正常态下施加的，磁场完全进入超导体内），维持该场强，将温度降至50 K（T_c 以下），并使温度维持在50 K，然后退场。如图所示，伴随退场过程中 B_a 的减小，B_s 单调下降，B_t 单调上升。当 B_a 退到零，B_t 达到3.2 T。目前报道的最高俘获场数据是YBCO单畴超导块在29 K温度下俘获17.1 T磁场，如图13.7-38所示。

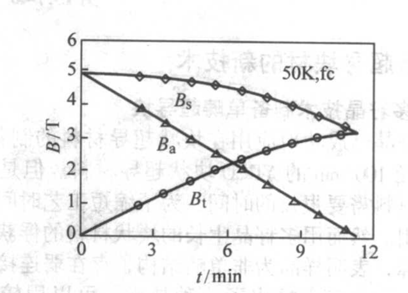


图13.7-37　典型的俘获场测试曲线

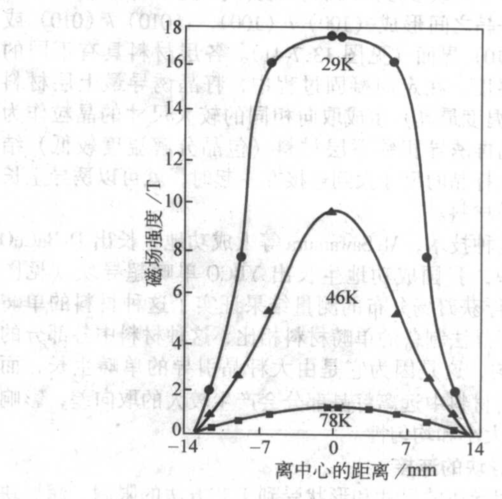


图13.7-38　YBCO超导块的最高俘获磁场

3.2.3 俘获磁场分布

图 13.7-39 是液氮温度下超导块俘获场分布的测试装置，由低温容器、霍尔探头、控制霍尔探头在 $X-Y$ 平面移动的微动电机以及用于控制和数据采集的计算机系统组成。霍尔探头的有效面积为 $0.1 \times 0.1\ mm^2$，可以分辨出超导块内部的结晶状况，是样品单畴性检测的一个重要手段。

将装有超导样品的容器放置在柱状的 NdFeB 磁铁上，向容器中注入液氮对样品进行场冷。样品进入超导状态后，沿轴向移去磁铁。由于磁通钉扎效应，超导样品俘获一部分磁场。将容器移至探头上方，启动系统进行 $X-Y$ 平面扫描，得到图 13.7-40 所示的俘获场分布图。

如图 13.7-40 所示，单畴超导块的俘获场图为中心对称的圆锥形单峰（图 13.7-40a），非单畴超导块的俘获场分布图呈非对称的多峰（图 13.7-40b）。当单畴超导块受大的外力冲击或冷热循环而出现与 ab 面不平行的宏观裂纹时，俘获场的分布也会由单峰转变为多峰。

容器
液氮
超导块
霍耳探头
恒流源
探头架
数字电压表
XY微动控制
计算机
移动平台

图 13.7-39 俘获场分布测试装置示意图

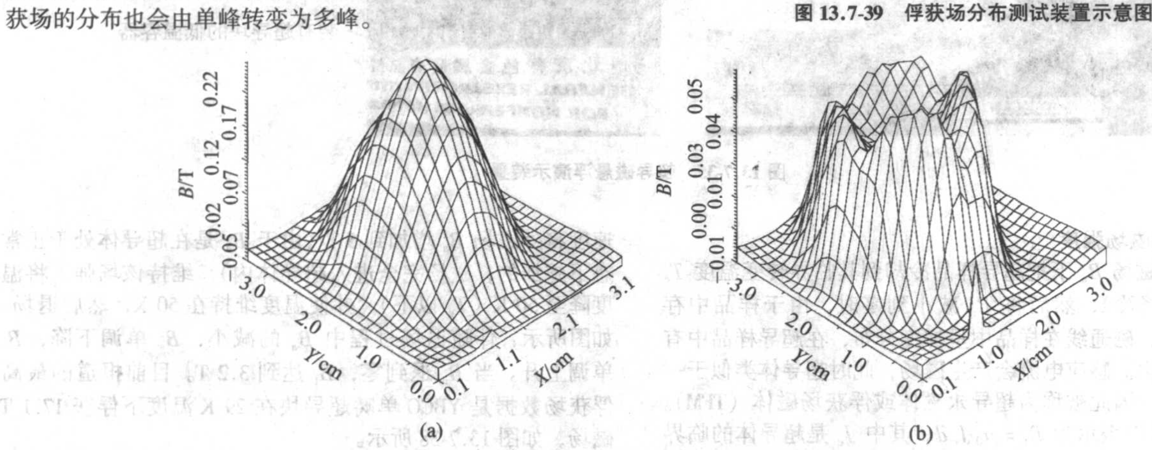


图 13.7-40 单畴与非单畴超导块的俘获场分布图

3.3 制备超导块材的新技术

3.3.1 用多籽晶技术制备单畴超导块

顶部籽晶已成功地应用在块状超导材料的制备工艺中，生长出直径 100 mm 的 YBCO 块状超导材料。但是生长这样大的块状材料需要很长的时间，为了缩短工艺时间，多籽晶技术被采用。然而用多籽晶生长的块状材料的俘获场分布图显示出多峰，表明样品为非单畴结构，存在弱连接区域。最近，M.Sawamura 等人提出了一种技术，可以用较短的时间生长出大尺寸的单畴样品。这种技术主要是使用不同成分的先驱物粉分 2 层或多层压块，多籽晶等间距的放置在样品的顶表面，籽晶之间形成（100）/（100）、（010）/（010）或（110）/（110）界面（见图 13.7-41）。各层材料具有不同的包晶分解温度，在定向凝固过程中，籽晶诱导最上层材料（包晶分解温度最高）生成取向相同的较大尺寸的晶粒作为大尺寸籽晶再诱导相邻下层材料（包晶分解温度较低）结晶，当二次籽晶的尺寸大到连接在一起时，就可以诱导生长大尺寸单畴材料。

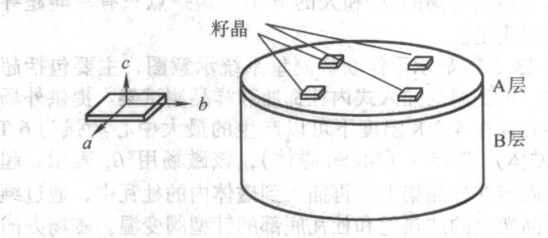


图 13.7-41 多籽晶法制备单畴超导块的新工艺示意图

利用这种技术，M.Sawamura 等人成功地生长出 DyBaCuO 单畴超导块，我国成功地生长出 YBCO 单畴超导块（见图 13.7-42），俘获磁场分布的测量结果证实了这种材料的单畴性。与单籽晶法制备的单畴材料相比，这种材料中各部分的 J_c 比较均匀，这是因为它是由大籽晶引导的单畴生长，而单籽晶法的材料中远离籽晶部分会产生较大的取向差，影响了 J_c 值的大小和均匀性。

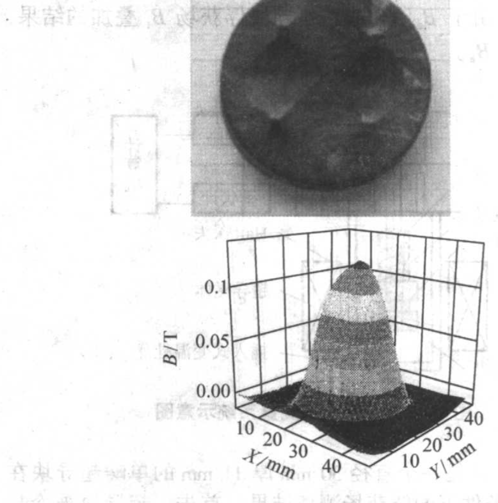


图 13.7-42 多籽晶法制备的超导块形貌和俘获磁通分布

3.3.2 超导块的连接

单畴超导块的尺寸和形状受到工艺方法的限制，超导块的连接是增大尺寸和制备复杂形状材料的一种方法。近来有



许多关于熔融织构 YBCO 材料连接方法研究的报导，大多数研究人员认为使用填充粉作为焊料以薄片形式夹在单畴 YBCO 块之间，通过加压和再次的 MMTG 工艺处理可以将两块材料以强耦合的方式连接在一起。作为焊料的材料也是超导的 REBaCuO 材料，包晶分解温度一般比被焊接材料的低 20～50℃。例如，对 YBaCuO 材料，焊料可以使用 TmBaCuO、掺 Ag 的 YBaCuO 或 YbBaCuO。在使用 TmBaCuO 作为焊料的焊接材料中，焊接部分的 J_c 往往有较明显的降低，但最近也有在 77 K 下 J_c 达到 3.4×10^4 A/cm² 的报导。

3.3.3　轻稀土－Ba－Cu－O 超导材料

YBaCuO 材料易于生成具有固定的超导相成分的 $YBa_2Cu_3O_7$（Y－123），而轻稀土－Ba－Cu－O（LREs：La，Nd，Sm，Eu，Gd）材料形成可变成分的 $LRE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 固溶体，特别是在大气条件下生长时，LRE^{3+} 容易替代 Ba^{2+} 形成具有四方结构的 $LRE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 固溶体，导致材料超导转变温度（T_c）的下降，见图 13.7-43。一种控制氧分压的熔融织构生长（oxygen－controlled-melt-textured-growth，简称 OCMTG）工艺被提出，已经证实，在含有 0.1%～1.0% 氧压的氩气气氛下进行熔融织构生长，可以有效地抑制 LRE 对 B_a 位的替代，形成稳定的高 T_c 相，小范围的 B_a 位替代区还会形成有利于提高 J_c 的磁通钉扎中心。

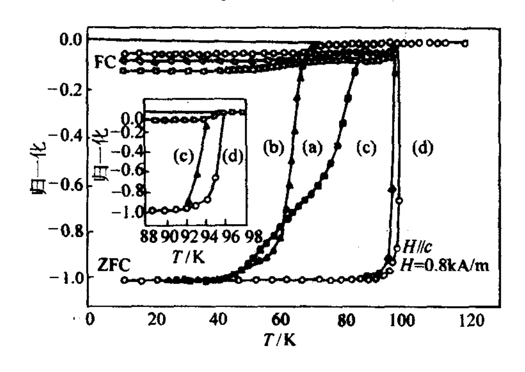


图 13.7-43　NdBaCuO 的超导转变温度与生长气氛的关系

与 YBaCuO 材料相比，LREBaCuO 材料的 J_c 更高，并且在外磁场下表现出很强的峰值效应。图 13.7-44 显示了不同气氛下生长的 SmBaCuO 材料的磁滞回线，其他 LREBaCuO 材料也有类似的结果。Murakami 等人还研究了（Nd-Sm-Gd）$Ba_2Cu_3O_y$（NSG－123）超导体。在 NSG－123 中添加不同量的 NSG－211 或 Gd－211 以及 0.5% *wt* 的 Pt 和 1% *wt* 的 CeO_2，在 Ar－1%O_2 的气氛下用热籽晶（在高温下放置籽晶）的方法生长 NSG－123 超导体。图 13.7-45 分别显示了 NSG－211 和 Gd－211 的添加对 NSG 材料 J_c 和不可逆磁场 H_{irr} 的影响。由图可以看出，几乎所有 211 掺杂样品的不可逆场均超过 6 T，10%211 掺杂样品的 J_c 峰值最高，其中 Gd－211 掺杂的达到 100 kA/cm²，是迄今为止得到的最高 J_c 值。

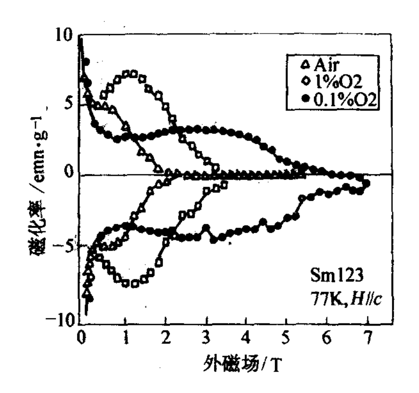
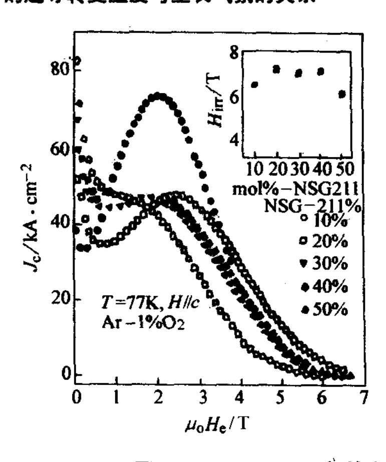


图 13.7-44　SmBaCuO 材料的峰值效应

3.4　超导块材的应用领域

单畴块状高温超导体在许多工程应用中具有很大的潜力，如磁浮轴承、飞轮储能系统、无摩擦输运和俘获场磁体等。在一些科技发达国家已有单畴块状超导体在市场上出售。



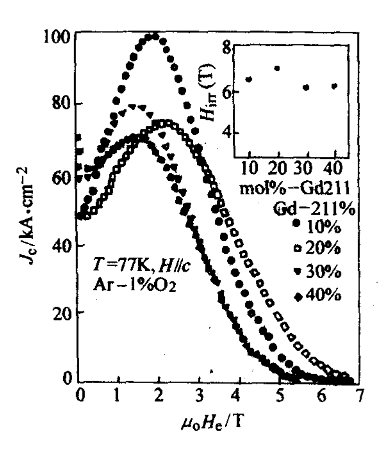


图 13.7-45　不同 211 相掺杂对 NSG 材料 J_c 和 H_{irr} 的影响

飞轮储能利用超导磁悬浮现象，为提高电源质量、调整负载和小型储能提供了一种新的解决办法。美国波音公司研制的 30 kW·h 级和日本 ISTEC 研制的 10 kW·h 级超导飞轮储能装置正在进行试验。超导磁分离装置是超导永磁体的应用之一，日本日立公司等研制出可车载超导磁分离装置，正在现场做污水处理实验。莫斯科航空学院与德国 IPHT 研究所合作制造出 10 kW 的超导永磁无刷电机。船舶磁推进和航天器磁助推发射以及限流器的应用也都取得了进展。

我国率先开展了使用单畴超导块材的磁浮车实验，于 2000 年研制出载重超过 700 kg 的磁浮试验车，受到国内外的关注。目前其他国家也开展了磁浮车的原理性实验。

编写：张平祥（西北有色金属研究院）
古宏伟（北京有色金属研究院）
任洪涛（北京有色金属研究院）



第 8 章　超导电力应用

超导电力应用主要从事非理想第Ⅱ类超导体在强电和强磁场方面的应用基础研究，它涵盖了超导电力科学技术和超导强磁场科学技术，是超导科学技术与电工学、物质科学、生命科学的交叉。

1　超导电力应用简介

1908 年荷兰物理学家卡麦林·昂尼斯（Kammerlingh·Onnes）液化氦气成功，人们首次获得 4.2 K 的低温，随后，1911 年卡麦林·昂尼斯发现汞在低温下具有“零”电阻的“超导电性”，从而开创了超导新纪元。

但是，这些金属元素的超导态极易受到磁场的影响而被破坏，例如铅（Pb）在 55 mT 的磁场下就会失去其超导态，因此，无法获得实际应用。直到 60 年代发现铌锆等合金材料具有超导电性后，超导体的实际应用才有可能实现。

超导体的主要应用有两个方面，即强电应用和弱电应用。超导强电应用是基于超导体的零电阻和在高磁场下承载大电流的特性等特征，制造各种远比常规设备性能优越的电工装备，如各种电力设备（电机、变压器、输电电缆等）以及各种强磁场磁体。而超导弱电应用则是利用弱耦合超导体之间的约瑟夫逊效应（电子对隧道效应）和超导体的表面电阻在频率不太高时仍能保持很低的特点，制造各种超导微波器件如混频器、振荡器、滤波器以及量子干涉器（SQUID）等器件。

20 世纪 60 年代以来，美国、日本、法国等都开展了一系列可行性论证和各种超导电力设备的原理性研究。但是，由于超导体必需在极低温度（如液氦温区）下运行，同时超导线在工频（50 Hz 或 60 Hz）运行条件下还存在有较大的交流损耗，使得采用超导技术所节省的铜损补偿不了所增加的制冷功率消耗。因此在相当一段时间内，超导技术在工频电力装备中的应用研究进展缓慢。1980 年代初，随着低交流损耗的极细丝（超导丝径小于 1 μm）超导线出现，超导技术在工频电力装备中的应用再次引起人们的重视。这期间，美国、法国和日本相继开展超导输电电缆、超导同步发电机和超导变压器等的研究，并相继研制出一些样机。

超导磁体有许多常规磁体所不可比拟的优点，例如，无能量消耗、可以在大空间产生强磁场、体积小、重量轻等。用超导线绕制的磁体，其电流密度比常规磁体高，一般可大 2 个数量级，同时它不需要铁芯，重量可减轻 1～2 个数量级，因而体积也更紧凑。超导磁体本身没有焦耳热损耗，它的电能消耗只在电流引线和制冷装置上，与常规磁体相比，耗电量可小 1～2 个数量级。超导磁体还可以在大空间获得比常规磁体高得多的磁场，同时还可以实现常规磁体不可能达到的高磁场强度梯度。此外，超导磁体能提供常规磁体所无法达到的磁场稳定度，等等。因此超导强电应用将使许多过去无法实现的电工装备成为现实，或即将成为现实。

超导强电应用也有许多技术上需要解决的问题，例如，超导磁体的电磁和机械不稳定性、交流损耗和失超保护等。在超导磁体运行过程中，超导体会遇到各种类型的扰动，如超导体内部的磁通跳跃或超导线在电磁力作用下发生运动等的瞬变扰动和超导体载流时产生的交流损耗、导线接头电阻损耗等的连续扰动。在这种情况下，一旦由于扰动产生的温升超过超导体的临界温度，就有可能使超导体由超导态转变成正常态，即所谓“失超”。严重时，还可能将磁体烧毁。因此必须提高超导磁体承受扰动干扰的能力，即提高它的稳定性。一旦发生失超现象，超导磁体应能防止故障扩展，即磁体整体向正常态转变，并能自行从局部正常态恢复到超导态。人们在研制超导磁体过程中还发现，超导磁体往往会在承载远比超导线临界电流小得多的电流时就发生从超导态向正常态转变的现象。这种磁体失超电流比超导线临界电流小的现象称为退化效应，它是不重复的。超导磁体在反复励磁时，其最大电流往往逐渐提高，并接近超导体的临界电流，这种效应通常称锻炼效应。在这些实验基础上，人们进行了大量深入的研究，提出了各种提高超导磁体稳定性的措施，如将超导体细丝化以防止由于磁通跳跃产生温升超过临界温度；采用热导率和电导率都很高的正常金属与超导体组成复合导体防止由于机械扰动等外部原因引起温升超过临界温度等，大大提高了超导磁体稳定性。同时还采取了有效的超导磁体失超保护措施，以保证超导磁体可以长时间、稳定、可靠地运行。

目前，超导磁体在科学、交通、工业、生物医学和军工等各个领域已获得实际应用并有广泛应用前景。在一些大型科学工程，如高能加速器、受控核聚变实验装置中，已有超导磁体在运行。高能加速器是用人工的方法加速粒子产生核反应以研究物质内部结构的装备。在加速器中，为了使粒子能在固定的轨道上运行，必须施加主导磁场来引导粒子运动。早期的加速器通常采用常规电磁铁来产生主导磁场，它不仅体积庞大，而且耗电大。同时由于磁场强度的限制，当要获得较高能量时，不得不增大加速环的半径，从而大大增加了加速器的建设费用。采用超导磁体后，磁场可以提高数倍，这样，在环半径相同的情况下，加速器能量也可相应提高数倍，而且还可大大降低电能消耗和运行费用。自八十年代以来，世界上已有数台高能加速器采用超导磁体作为它的聚焦和偏转磁体。对偏转二极磁体，除要产生一定的磁场强度外，还要求束流孔径内磁场均匀度达到 10^{-4}；而对聚焦四极磁体，则根据加速器的要求，在束流孔径要产生量级达 $10\sim10^2$ T/m 的磁场梯度。这些偏转二极和聚焦四级磁体将分布在加速器数公里甚至数十公里长的环上，其数量将达数百甚至数千个。如美国国家费米实验室的质子对撞机（Tevatron），在周长为 6.28 km 的环上共有 774 个超导二极磁体和 216 个超导四极磁体。二极磁体长度约 6.3 m，中心磁场为 4.5 T。德国汉堡同步电子加速器实验室（DESY）的质子－电子对撞机（HERA），在 6.3 km 的质子环上，共安装有 422 个 9 m 长的超导二极磁体和 224 个超导四极磁体。二极磁体的中心磁场为 4.65 T，四极磁体在 ϕ50 mm 的束流管内磁场梯度为 90.18 T/m。图 13.8-1 为德国汉堡同步电子加速器实验室的超导质子－电子对撞机。目前正在建造的欧洲联合核研究中心（CERN）的质子对撞机（LHC）规模更大，其对撞机的周长达 27 km，总共需要约 8 000 个各种超导磁体，其中 1232 个是双二极磁体（即两个二极磁体并排安置在一个低温容器内）。二极磁体中心磁场为 8.3 T，在 1.8 K 的超流氦中运行，其聚焦四极超导磁体磁场梯度达 223 T/m。

核聚变是人们长期以来梦想解决能源问题的重要途径。为了实现核聚变反应，目前采用的办法之一是磁约束，即将高温等离子体约束在一起，并悬置于真空中。为此就必须在数十米甚至数百米空间内产生 10 T 量级的磁场，这只有用超导磁体才有可能实现。但要实现这个要求，超导磁体不仅要承受巨大的电磁力，而且其结构十分复杂。同时线圈储能之



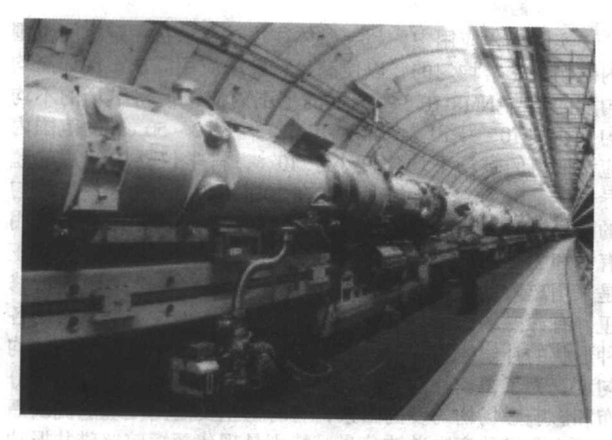


图 13.8-1 德国汉堡同步电子加速器实验室的超导质子－电子对撞机

大，也是前所未有的。1980年代以来，已有一些实验研究用的核聚变装置采用超导磁体。例如，日本九州大学的 IRI-AMIM，它采用磁感应强度达 8 T 的 Nb_3Sn 超导线圈。法国卡达拉切核中心的 Tore-Supra 装置采用超流氦（1.8 K）冷却的 NbTi 线圈，运行的磁场最高可达 9 T。另外，莫斯科库恰托夫原子能研究所也先后研制了两个超导托卡马克装置 T－7 和 T－15，其中 T－15 是采用 4.5 K 强迫冷却的 Nb_3Sn 线圈产生纵向磁场。自 1990 年起，日本开始建造用于核聚变研究用的 LHD（Large Helical Device）装置，它包括一个大半径为 3.9 m、小半径为 0.975 m、中心磁场达 4 T 的螺旋超导线圈 L 和三对极向场超导线圈，超导线圈总储能量达 1.61 GJ。该装置已建成并已投入运行。

在交通领域，日本于 1972 年就开始研制超导磁悬浮实验列车，目前，已建成 18.41 km 线路，列车最高速度达 550 km/h。在工业领域，超导磁分离机、超导磁拉单晶生长炉等已有商品出售。超导磁体应用与人民大众联系最广的是超导核磁成像（MRI）装置。目前磁共振成像已广泛应用于医学诊断中，如用于早期肿瘤和心血管疾病等的诊断。磁共振成像仪需要在一个大空间内有一个高均匀度和高稳定性的磁场，超导磁体不仅能完全满足这一要求，而且在磁场强度方面比常规磁体有明显的优势。超导磁体还可通过超导开关形成闭环电流运行，这样工作电流可不受外界干扰的影响，提供了一个常规磁体所无法达到的稳定性，其磁场稳定性可达 10^{-7}/h 以上。目前在医院中的磁共振成像装置有 80% 以上采用超导磁体，全世界医院中已装备约 9 000 多台超导磁共振成像装置，我国也有约 500 台超导磁共振成像装置在各大医院中使用。

超导磁体技术的研究对现代科学的发展有重大的实际意义，如超导磁体产生的强磁场可为强磁场对物质和生物、医学过程的作用和影响等基础和应用基础研究创造条件。在强磁场下进行新型电工材料制备技术的研究，探索强磁场对材料性能的影响对发现新型材料和发现新的物理现象有很大理论和实际意义。在强磁场条件下还可产生模拟太空环境中的微重力状态，从而可为研究失重状态下生物体的生理现象提供实验研究条件。

1986 年 4 月，瑞士 IBM 实验室的 J.G.Bednorz 和 K.A.Müller 发现 La-Ba-Cu-O 系氧化物具有超导电性，其超导转变温度高于 30 K，从而开创了液氮温区超导体的新时代，超导技术也因此迈入了一个新的阶段。目前高温超导材料如 BiSrCaCuO 已制成长带，其性能也不断改善和提高，如数百米长的 Bi 系带材，平均工程电流密度最高达 1.6×10^4 A/cm^2（77 K、自场）。第二代高温超导材料 YBCO 带材的研究也取得很大进展，预计 3～5 年后可达到实际应用的要求。20 世纪 90 年代以来，美国、日本和欧洲各国政府和相关大公司都投入大量的人力和资金，开展高温超导电力应用研究，包括高温超导输电电缆、高温超导故障电流限制器、高温超导变压器、高温超导电机等，并已制成样机，投入实验运行。

超导电力技术不仅是一项民用技术，在国防安全方面也具有重大应用价值。例如，高温超导电动机可以用于舰船推进，大大减少舰船电机的体积和重量；高温超导限流器可以用于舰船电力系统短路电流的限制，超导储能系统在提高舰船电力系统稳定性和电能质量方面也将发挥重要的作用。

超导电力技术及应用是一个有广泛应用和巨大发展潜力的高技术领域，是当代电工科学与工程重要的研究方面，也是目前国际科技发展的重要前沿。随着研究工作的进一步深入，超导技术的应用范围必将日益扩大，并为国民经济的发展作出重要的贡献。

2 超导磁体

现代科学技术的发展要求产生极端条件，从而实现其特有的功能和发现新的物理现象，由此推动科学技术和工程应用的快速发展。超导体具有诸多奇特的物理性质，如无阻载流能力，完全抗磁特性，宏观量子相干效应等。超导磁体科学技术就是利用这些性质而发展起来的一系列应用技术。它在能源、信息、交通、科学仪器、医疗技术、国防和重大科学工程等方面具有重要的应用。

超导磁体科学是基于非理想第Ⅱ类超导体形成的线材、带材、电缆和块材以及薄膜，研究强磁场的产生和获得以及应用的一门科学。它涉及到强电和强磁场方面的应用基础研究，涵盖了电工装备的所有方面，是超导科学与电工学、物质科学、能源交通、生命科学、信息科学和高精密仪器科学的交叉。从超导磁体科学技术的发展来看，主要研究方向包括：非理想第Ⅱ类超导体的电、磁和热以及机械稳定特性；超导磁体的磁热和机械不稳定性、失超传播和保护规律；新型超导电力机械的原理、电磁兼容性；具有特种功能和结构的电工装备；强磁场对物质和生物、医学过程的作用和影响以及开拓新型的超导磁技术应用研究等。

2.1 超导磁体的电磁和机械效应

超导磁体应能够提供所要求的磁场和分布，磁体能够稳定运行应满足的条件为：①机械稳定性，超导磁体必须有较好的刚度来支持在超导磁体正常运行和失超过程中导体所受的电磁力；②运行的可靠性，超导磁体应该稳定运行在所要求的运行电流和运行磁场；③安全的检测和保护，在超导磁体由于外界的扰动产生磁体失超时，磁体不至于损坏，同时再次充电能够达到其运行点；④最小的导体用量，在明确超导磁体系统的运行条件和运行要求的条件下，选择最合理的导体结构，从而保证系统的优化运行；⑤低温保持，超导磁体需要低温保持超导体的运行温度，因此消耗低温制冷功率。磁体的冷却方式，一种方法是使用低温流体冷却，另一种方法是使用传导冷却技术来间接冷却。从磁体用途来分，超导磁体可以看成两种类型，第一种是大规模超导磁体，这一类型从结构尺寸上看超导磁体非常大，这种超导磁体通常用于加速器探测器磁体，受控热核聚变和超导储能磁体系统等等。由于超导磁体尺寸非常大，磁体运行时经受较大的电磁力作用，保持磁体具有足够的几何刚度，以便支持大的电磁应力是这种超导磁体应该解决的重要问题之一。第二种超导磁体系统是紧凑结构的密绕超导磁体，本身的外形尺寸不大，但是超导磁体提供的磁场较高，例如 NMR，MRI 和极高磁场的超导磁体等等。目前发展的高温超导磁体主要也是第二种类型的超导磁体。这种超导磁体设计主要考虑的是运行在较高的电流密度，因此磁体的失超导保护、稳定性、导体



选择和低温等等是应解决的重要问题。

超导磁体的磁场分析和计算是涉及到超导磁体结构参数的问题。通常为了满足用户要求的磁场分布和中心磁场的要求，必须采用求解电磁场逆问题的方法，决定超导磁体的几何参数和运行电流。最常见的超导磁体形状是螺线管线圈，这种结构的线圈和它们的组合磁体结构广泛应用于大部分商用超导磁体和科学仪器以及电工装备之中。因此螺线管线圈的磁场计算和相关的电磁逆问题分析是超导磁体磁场分析的主要内容。如图 13.8-2 所示是典型的螺线管线圈的结构参数，通过单一电流环磁场进行积分，可以得到线圈中心点的磁场 B_0。

$$B_0 = aJF(\alpha,\beta) \tag{13.8-1}$$

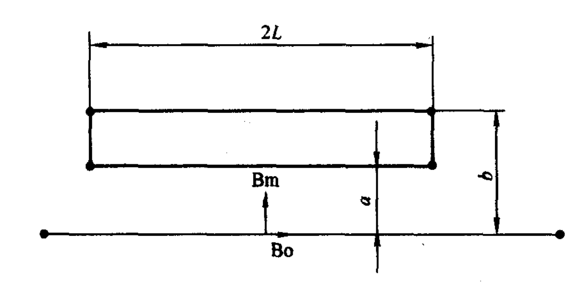


图 13.8-2　螺线管线圈的结构和参数

式中形状因子 F 由下面的方程决定：

$$F(\alpha,\beta) = \mu_0\beta\ln\left(\frac{\alpha+\sqrt{\alpha^2+\beta^2}}{1+\sqrt{1+\beta^2}}\right) \tag{13.8-2}$$

参数 $\alpha=b/a$，$\beta=l/a$，J 是绕组的平均电流密度。设计超导磁体时，根据使用的目的和用途，超导磁体的内直径 a 和中心磁场 B_0 是给定的，平均电流密度 J 由超导线材的特性决定，通过选择合适的参数 α，β 的值，能够有效决定线圈的形状因子 F。超导线圈的优化设计，可采用线圈的体积 $V=2\pi a^3\ (\alpha^2-1)\ \beta$ 作为问题的优化目标函数，有时也采用给定的磁场分布和对应超导线圈提供磁场分布差值的平方之和作为目标函数，其他条件作为限制条件提出。因此，优化磁体设计的电磁场逆问题是：

$$f = \min_{\alpha_i,\beta_i}\sum_{i=1}^{M}2\pi a_i(\alpha_i^2-1)\beta_i \text{ 或 } f = \min_{\alpha_i,\beta_i}\sum_{s=1}^{N_s}(B_{exp}-B_s)^2 \tag{13.8-3}$$

相关的限制条件包括：中心磁场必需满足预先设定的值；线圈的内半径不仅取决于超导线圈可利用的磁场空间的内半径，同时应该考虑低温系统和线圈的骨架所占的空间；超导线的运行电密度限制 $J_{opt}=\lambda J_C\ (B_m,\ T,\ \varepsilon)$（$B_m$ 是在线圈上的最大磁场，T 是线圈的运行温度，ε 是导体的应变，λ 是线圈运行的电流裕度，J_C 是超导材料的临界电流密度）；磁场的均匀度限制条件；超导线材的应力应变限制条件等等。

在螺线管形的磁体设计中，应该尽可能使得磁场在半径方向较为均匀，因为超导线的最大载流能力不是由线圈的中心磁场，而是由绕组上的最大磁场决定。对于小口径低温超导磁体而言，限制超导磁体运行的最大磁场 B_m 在超导线圈内侧的中点位置。但是对于大口径的低温超导磁体和具有各向异性的 Bi 系和 Y 系高温超导磁体而言，限制磁体运行的最大磁场位于线圈端部的径向磁场 B_r。在高磁场超导磁体的设计中，为了取得较高的运行电流，充分利用超导线的载流能力，提高线圈整体截面的平均电流密度，超导线圈可采用具有多种截面的超导线材、带材组合。最后，从超导线圈的机械结构稳定考虑，超导线圈应该设计成薄壁型的结构。

实际工程应用中，超导磁体往往被要求在一定空间范围内磁场是非常均匀的，以便满足特殊的应用需求。例如高均匀度的超导 NMR 在 3～5 cm 的范围内应该使得磁场的不均匀度达到 10^{-7}～10^{-9}，而对于 MRI，在 30～50 cm 的范围内应该取得的磁场不均匀度小于 10^{-5}，科学仪器中使用的超导磁体，磁场的不均匀度则应在 10^{-2}～10^{-4}。为了取得均匀的磁场分布，超导磁体通常由主线圈提供其中心磁场，采用有源和无源修正的方法达到所要求的磁场均匀度。无源修正是采用离散的高磁导率的铁片或永磁阵列，对磁场进行修正。有源磁场修正是将中心磁场进行高次谐波展开，采用各种形状的补偿线圈来修正高次谐波分量，从而提高磁场的均匀度。为了得到补偿线圈的电流分布，必须充分理解磁场分布和影响磁场均匀度的因素，有时甚至要使用反绕电流线圈来减小磁场的高次谐波分量，特别是现代超短腔核磁共振功能成像磁体，准均匀力磁体和一些特殊应用的复杂磁场结构的超导磁体，其磁体结构更加错综复杂，给超导磁体的设计提出了许多新的课题。

具有铁芯或复杂磁体结构的超导磁体，其磁场计算比现有的螺线管线圈要复杂得多，其磁场分析主要采用数值分析方法，例如有限元方法、积分方法和有限元边界元方法。由于现代商业软件和超级计算机技术的发展，使得复杂磁体的磁场计算变得可能，而计算精度也极大提高。

超导磁体的一个重要的发展方向是中心磁场 B_0 不断提高和磁体口径越来越大。高磁场超导磁体具有较高的磁场和运行电流，电流和磁场的相互作用产生洛仑兹力 $f=J\times B$ 的作用。大规模超导磁体的支持结构主要是由复合材料构成，因此在超导磁体运行过程中超导线和复合支持结构内会产生较高的电磁应力，从而使超导磁体产生可观的应变，超导线表现为弹塑性变形特征。为了设计出能安全运行的超导磁体，磁体设计工程师必须精确地了解超导磁体内的应力分布，研究如何减小超导磁体的局部应变，因为局部应力集中能使超导线的临界电流密度退化，而大应变将产生环氧树脂破裂，导致超导磁体在极低的电流下失超，达不到实际的设计要求，严重的情况下将使磁体系统损坏，从而产生巨大的经济损失。

小型低磁场超导螺线管线圈，其应力分布表现为三个方面，即径向应力 σ_r，轴线应力 σ_Z 和环向应力 σ_θ。如果采用无限长超导螺线管线圈近似方法，最大的径向应力通常在线圈的内部，对于 α 值较小，即薄壁螺线管线圈结构，径向应力通常表现为压应力。如果 α 值较大，超导螺线管线圈具有较大的径向厚度，这时超导线圈的轴线应力表现为张应力。而环向应力的最大值总是位于超导螺线管线圈的内侧中部。从这个结论看出，超导螺线管线圈的一个重要设计准则是：为了得到机械稳定的线圈结构，薄壁线圈较厚壁线圈具有更好的机械稳定性。

减小由于机械效应引起的超导磁体失超和锻炼效应，尤其在是现代高磁场的超导磁体中，有效克服应力和减小应变是发展极高磁场超导磁体的主要问题。分析超导磁体的方法有解析和数值分析方法。解析方法采用一系列的假设，对电磁应力引起的应力应变行为的力学方程求解。一种解析方法是采用应变级数展开方法，利用傅立叶变换求解弹性范围内应力/应变关系；另一种方法是使用无限长螺线管线圈近似方法，采用分离变量解微分方程，得到应力/应变关系，从而解决螺线管线圈的应力问题。解析解超导螺线管线圈的机械行为能够有效地判断磁体的应力和应变随结构参数的变化规律，但是所得到的结果并不是很精确。特别是对于复杂结构的超导磁体，解析方法更是无能为力。

商用有限元技术的发展，使得我们不仅可以直接而精确地确定超导螺线管线圈的应力/应变分布，而且对于任何复

杂的超导磁体，其应力问题的分析也是相当精确。对于商用有限元程序例如 ANSYS，Pro/E 和 Soildwork 等，采用电磁和机械应力分析直接耦合的方法。材料的参数使用复合结构的平均模型，不仅可以计算超导绕组内的应力/应变关系，而且能够有效地采用接触单元技术研究超导绕组之间，绕组和骨架之间的应力行为，从而大大提高了人们对于超导磁体的电磁力和由此引起的机械应力、应变分布的认识，并发展有效的机械结构来平衡电磁应力。

极高磁场的超导磁体例如 1 GHz 的 NMR 和 45 T 的高磁场混合磁体，其超导线和结构材料往往不是工作在弹性范围内，而是工作在弹塑性的范围内。Q.Wang 等发展了复合高磁场超导磁体的等效力模型、分级细化分组结构网格有限元弹塑技术，能更有效和高精度地设计高磁场超导磁体，特别是设计高磁场（>15 T）和大口径（>150 mm）的超导磁体。基于这个模型，可研究在强磁场下超导磁体的实际应变过程，从而有效决定超导磁体在设计和运行过程中的应力/应变标准。结合光纤传感技术得到的实验数据，可以得到较好的复合超导磁体构成材料的力学参数校正。进而设计较为合理的应力支持结构。

2.2 超导磁体的磁热稳定性

超导磁体技术是基于非理想第Ⅱ类超导体形成的线材、带材、电缆和块材以及薄膜发展起来的一门技术。通常描述典型第Ⅱ类超导体有三个基本的参量，即临界电流密度 J_C、临界磁感应强度 B_C和临界温度 T_C。图 13.8-3 是典型实用化超导体的临界特性曲面。为了使超导磁体能够正常运行，超导磁体的运行电流，运行温度和绕组上最大的磁场应该在该临界曲面以下的位置。任何一个参量超过其对应的临界曲面都会引起超导磁体系统不能正常工作。由于各种电磁干扰，磁体制造工艺和线材以及机械等方面的扰动，超导磁体可能在这些扰动条件下，发生从超导态向正常态的转变。超导磁体的磁热稳定性问题是研究超导磁体的稳定化判据和从工程上满足这些稳定化判据，实现磁体的稳定运行的理论。通过对超导特性的研究，目前提出了几种稳定化理论。

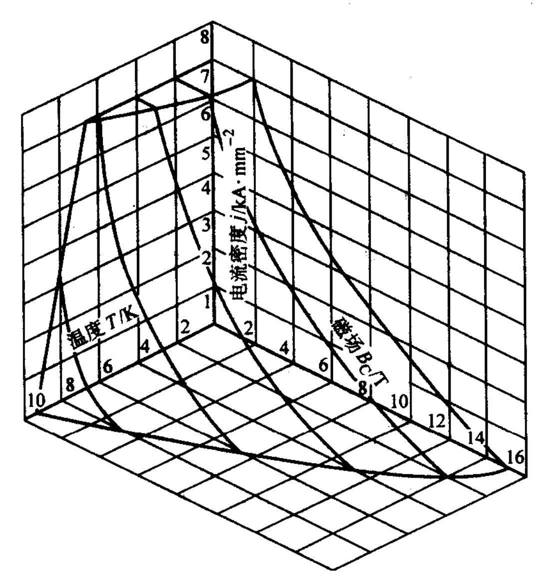


图 13.8-3 实用化超导体的临界参数曲面（T_C-J_C-B_C）

2.2.1 磁通跳跃的绝热稳定化理论

磁通跳跃是一个磁失控过程，包含两个相互作用的内在过程，即超导体的临界电流密度随着温度的升高而单调减小和超导体内的磁通运动产生热。当超导体在外界扰动 ΔQ 的作用下，引起超导体的温度升高 ΔT，而超导体临界电流密度 J_C 是温度的单调下降的函数，因此超导体的温度升高导致其临界电流密度减小 $-\Delta J_C$，超导体的临界电流密度的减小产生超导体的载流能力的下降，引起磁通进一步运动，从而进一步产生热量导致超导体的温度升高。如果这种反馈过程持续进行，超导体内部产生足够的能量使得形成磁通快速运动，这一过程称为磁通跳跃。由于磁通跳跃过程的持续使得超导体的温度超过其临界温度 T_C，将引起超导体失超。

对于实用化的低温超导线材 NbTi，Nb_3Sn，高温超导 Bi-2223 超导带和 YBCO 涂层导体等非理想第Ⅱ类超导体，在实际应用过程中，由于外磁场的增大，磁通扩散进入超导丝内部不可避免伴随着发热。超导磁体往往运行在低温环境之中，其磁扩散速度比热扩散速度大约高 2~3 个数量级，因此磁通扩散过程可以看成是完全绝热过程。同时，假定超导体截面上温度是均匀分布，由电磁理论和能量守恒定律，假定超导体在外界扰动能量 ΔQ 作用下，超导体在磁通跳跃反馈过程中，磁通跳跃产生的热量和由导体的焓所吸收的能量达到平衡：

$$\Delta Q + \frac{\mu_0 J_C^2 a_f^2}{3(T_C - T_b)}\Delta T = \gamma C \Delta T \qquad (13.8\text{-}4)$$

上面的方程中 a_f 是超导丝的半径；C 是超导体的比热；γ 是超导体的密度；T_b 是超导体的运行温度。由式（13.8-4）我们得到单位体积内的有效热容 γC_{eff}

$$\gamma C_{eff} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \gamma C - \frac{\mu_0 J_C^2 a_f^2}{3(T_C - T_b)} \qquad (13.8\text{-}5)$$

式（13.8-5）的第一项表示超导体的热容，第二项是表面屏蔽电流所储存的单位体积的能量，它降低了超导体的有效热容。当第二项和第一项相等时表明，只要有较小的能量扰动，超导体的温度将快速升高，导致磁通跳跃。只有当第二项大大小于第一项时，扰动能量可以被超导体吸收，从而抑制超导体的磁通跳跃发生。为了满足绝热稳定化条件，从而抑制磁通跳跃的条件是：

$$\frac{\mu_0 J_C^2 a_f^2}{\gamma C(T_C - T_b)} = \beta < 3 \text{ 或 } a_f < \sqrt{\frac{3\gamma C(T_C - T_b)}{\mu_0 J_C^2}} \qquad (13.8\text{-}6)$$

式中 β 为稳定化参数，基于这个稳定化判据，对于低温超导体，例如 NbTi 或 Nb_3Sn，超导丝半径大约在几十微米的范围内，因此实用化的低温超导体应该有较好的微观结构。对于高温超导体 Bi-2223 或 YBCO，运行在 77 K 时，其超导丝半径尺寸应为毫米量级，而运行在 20 K 温度条件下，最大丝径应该在几百微米量级。高温超导体在 77 K 下的比热比在 4.2 K 下低温超导体的比热高两个数量级，因此高温超导体具有较高的本征稳定性，从而放宽了超导丝的尺寸限制。如果我们进一步考虑高温超导体的各项异性，式（13.8-6）应该进一步修正。超导体的热容随着温度的升高增加得非常快，所以温度升高有时会阻止磁通跳跃。因此，有这种可能存在：超导体因为扰动在温度 T_0 时开始产生磁通跳跃，在温度升高到 T 时，磁通跳跃可能会停止，这时超导体产生部分磁通跳跃，这种情况在高温超导体内最容易发生。

2.2.2 动态稳定化理论

动态稳定化方法是，使超导体内由于磁通跳跃产生的热量能够传递出去，超导体本身的温度保持不变。在工程上要加工 50~100 μm 的较细超导丝直接作为实际工程应用是非常困难的，因此，无论是高温超导体还是低温超导体，都采用多根超导丝嵌在低电阻高热导的稳定基体材料内，形成复合超导多丝结构。对于低温超导材料 NbTi，Nb_3Sn，超导复合多丝线采用高纯无氧铜，或铜合金材料为基体；对于高温超导体 Bi-2223，Bi-2212 和 YBCO，则采用银或银合金材料作



为稳定基材；而 MgB_2 主要是采用铁作为基材，或以铁作为隔离层使用高纯无氧铜作为稳定基体材料。这些稳定基体材料一方面可以阻止磁通运动，极大降低释放的热功率，另一方面又增加了超导体的散热能力。假定在复合超导线/带内超导体的填充因子为 λ，则动态稳定化的特征长度 d 为

$$d=\sqrt{\frac{k_s(T_C-T_b)(1-\lambda)}{\lambda J_C^2\rho}} \tag{13.8-7}$$

式中，d 由超导体的特征参量——热导系数 k_S，临界温度 T_C 和初始运行温度 T_b，以及基体的电阻率 ρ 决定。复合超导线的超导丝半径 a_f 只有满足下面的条件才可稳定。

$$a_f<\sqrt{8}d \tag{13.8-8}$$

对于满足绝热稳定化条件的超导体，不一定能够满足动态稳定化条件。因为绝热稳定化条件是由超导体的热容决定，而动态稳定化条件是由超导体的热导和基体材料的电阻率决定。对于 YBCO 高温超导体而言，其动态稳定化对导体尺寸的要求比绝热稳定化更为苛刻。

2.2.3　低温稳定化理论

超导体的稳定化理论实际上是研究超导体的发热和传热的热平衡问题。如果超导体的发热功率小于传热功率，则在局部失超时产生的正常区将收缩，最终消失，超导体从正常态恢复到超导态。低温稳定化理论是从考虑如何迅速地将超导体因失超产生的热量传出出发的。对于大规模超导磁体，通常是采用磁体内的冷却通道或是采用特殊结构的导体使得超导导体和低温冷却工质产生有效的热交换。目前这种方法主要用于大型的超导磁体设计，并能够有效地解决超导磁体的退化问题。

首先分析处于低温流体内的超导线在失超后的发热功率和表面传热功率之间的关系，同时不考虑导体的热传导，可以得到下面的方程：

$$\frac{\rho\lambda^2J_m^2}{1-\lambda}\left(\frac{T-T_b}{T_C-T_b}\right)=h\frac{P}{A}(T-T_b) \tag{13.8-9}$$

式中，导体的温度为 T，基体的电流密度为 J_m，导体和低温液体的热交换系数为 h，导体的周长为 P 和横截面积为 A。当超导体的温度为 T_C 时，由式（13.8-9）可以得到超导体的低温稳定化判据，即 Stekly 稳定化判据：

$$\alpha=\frac{\lambda^2J_m^2\rho A}{(1-\lambda)Ph(T_C-T_b)}<1 \tag{13.8-10}$$

在上面的问题中，我们假定超导体受到大面积的扰动，而且温度分布是均匀的。实际上如果超导体受到的扰动是点扰动，应该考虑基材的热传导对正常区的影响。Maddock 等人为了解决这一问题提出了等面积原理，从而将导体的热传导同复杂的低温传热问题结合起来，有效地解决了这个问题。更为详细地讨论低温稳定化问题需要通过较为复杂的数值分析来解决。

2.3　超导磁体的交流损耗

传输直流电流的超导体没有焦耳热损耗，但当超导体处于随时间变化的磁场中，就会产生损耗，这种损耗称为超导体的交流（AC）损耗。低温下运行的超导体产生的 AC 损耗加重低温系统的运行负荷，从而加大消耗的低温制冷功率。因此，从电力应用角度而言，克服运行在工频条件下的超导电力机械 AC 损耗是实现超导电力应用的关键所在。目前，对于低温超导工频应用，主要是采用极细丝超导线嵌在 Cu-Ni 稳定基体内，同时超导丝采用极小的扭距（L_P）来减小线材的 AC 损耗。高温超导体由于其本身固有的延展性较差，发展极细丝和较小的扭距非常困难，但是因为超导体本身的临界温度较高，和低温超导体相比具有较高的稳定性。超导体的 AC 损耗是一个非常复杂的问题，特别是对于高温超导体的 AC 损耗的计算和分析需要较为复杂的分析技术。对于超导线/带而言，AC 损耗包括超导体的磁滞损耗，超导丝之间的耦合损耗，超导线/带材基体的涡流损耗以及超导线材的自场损耗。对于超导电缆的 AC 损耗还包括超导股线之间的耦合损耗和电缆结构材料的 AC 损耗。研究超导体的 AC 损耗，从理论上认识超导体的 AC 损耗的规律，寻求有效的方法从工程上实现低损耗的超导线/带，并从超导磁体结构上解决其传热性能，将是发展超导电力机械的重要研究课题。

2.3.1　超导体的磁滞损耗

当第Ⅱ类超导体处在交变的磁场中，磁通将不断地穿透进入和退出超导体。典型的第Ⅱ类超导体具有磁通钉扎行为，这种磁通的进出必需克服磁通钉扎力和磁通流阻，因而消耗能量。经典的电磁理论表明，变化的磁场能够在超导体内产生电场 E，假定超导体的临界电流密度为 J_C，则单位体积内的焦耳热损耗为 J_CE。电场 E 驱动的电流密度超过超导体的临界电流密度时，超导体进入磁通流动态。以下假定超导体内的电流密度保持在临界电流密度，即满足超导体的 Bean 模型。

超导体的磁滞损耗可以考虑外加磁场大于或小于超导体的穿透磁场 B_p 的情况。考虑矩形的超导块，磁场方向是平行于外表面，其宽度为 $2a_f$，定义无量纲参数 β：

$$\beta=\frac{B_m}{B_p} \tag{13.8-11}$$

式中 B_m 为磁场的极大值，穿透磁场 $B_p=2\mu_0J_Ca_f$，可以计算出超导块每一周期的磁滞损耗为

$$Q_h=\begin{cases}\dfrac{B_m^2}{2\mu_0}\dfrac{\beta}{3}=\dfrac{B_m^2}{2\mu_0}\Gamma(\beta) & (\beta<1)\\[2ex] \dfrac{B_m^2}{2\mu_0}\left(\dfrac{1}{\beta}-\dfrac{2}{3\beta^2}\right)=\dfrac{B_m^2}{2\mu_0}\Gamma(\beta) & (\beta\geqslant 1)\end{cases} \tag{13.8-12}$$

式（13.8-12）中项 $\frac{B_m^2}{2\mu_0}$ 表示变化的磁场能量，$\Gamma(\beta)$ 是磁场比值的函数。在大部分应用情况下，超导块的表面电流足以屏蔽外磁场进入。如果磁场幅值 B_m 非常大，超导体将产生磁通跳跃。因此，为了得到稳定的、较小磁滞损耗的超导块，β 值应尽可能大。在磁滞损耗计算时，我们主要考虑的是 $\beta\gg1$ 的情况，这意味着超导体是足够薄以便磁通能够充分穿透超导块。

实际工程应用的超导体的形状总是圆形截面，对于平行磁场中的超导丝，表面屏蔽电流的分布不再像超导块，电流分布是一维分布。采用近似方法计算，假定穿透磁场 B_p

$$B_p=\frac{4}{\pi}\mu_0J_Ca_f \tag{13.8-13}$$

归一化的参数为 $\beta=\frac{B_m}{B_p}$，得到超导丝每周期的磁滞损耗为

$$Q_h=\begin{cases}\dfrac{B_m^2}{2\mu_0}\left(\dfrac{2\beta}{3}-\dfrac{\beta^2}{3}\right)=\dfrac{B_m^2}{2\mu_0}\Gamma(\beta) & \beta<1\\[2ex] \dfrac{B_m^2}{2\mu_0}\left(\dfrac{2}{3\beta}-\dfrac{1}{3\beta^2}\right)=\dfrac{B_m^2}{2\mu_0}F(\beta) & \beta>1\end{cases} \tag{13.8-14}$$

2.3.2　超导体的耦合损耗

对于超导磁体而言，磁体产生的磁场方向总是和超导丝相互垂直，对于圆形超导丝，其垂直磁场的穿透深度在不同的位置是不同的，因此屏蔽电流的分布更为复杂。对于实用化的超导线例如 NbTi，Nb_3Sn 和 Bi-2223 高温超导带，在横向磁场中的超导丝之间耦合损耗和稳定基体材料的涡流损耗由导体结构参数决定：



$$P = \frac{2}{\mu_0}\tau\left(\frac{\partial B}{\partial t}\right)^2 \quad (13.8\text{-}15)$$

式中，τ 是超导丝的耦合时间常数。

超导体的 AC 损耗分析计算需要复杂数学处理和清晰的物理模型。通常磁滞损耗发生在超导线暴露在高磁场范围时，从 AC 损耗的数量级上来看，它应该是损耗的主要部分。磁滞损耗常常是通过细丝化来加以减小，特别是在工频应用的场合。现代制造技术的发展，使人们能够加工出的 NbTi 和 Nb_3Sn 超导丝的直径在 0.5 μm 以下，而高温超导 Bi-2223 的丝直径也在几十到几百微米。但是实验发现当超导丝径达到非常小时，会产生所谓的近邻效应，使得超导丝可能失去超导材料固有的特性。此外，在横向磁场中的耦合损耗可以通过减小超导丝的扭距从而减小时间常数 τ 的方法得以减小。

2.4　超导磁体的失超保护

超导磁体正常运行时，存在各种扰动可能导致超导磁体失超。前面我们讨论的各种稳定化理论和方法考虑的是如何从导体结构和磁体工艺上保证超导磁体的稳定性，即是尽可能采取各种方法有效地抑制超导磁体吸收能量以后的温度升高。在实际过程中往往大的热和电磁扰动导致超导磁体的正常区扩展不可控，磁体的失超不可恢复。超导磁体的失超保护即是研究超导磁体失超过程和相关的物理参量的变化以及对超导磁体的危害，并发展有效的检测和保护方法使得超导磁体失超后不至于损坏的研究领域。

超导磁体的失超过程是储存在超导体内的电磁能量向热能的转化过程。如果在失超过程中热能是均匀释放于整个磁体，引起的热点温升比热能释放于局部要低得多。因此，一旦检测到超导磁体内出现失超信号时，应该尽可能地使得超导磁体储存的能量在整个磁体内均匀释放，或是通过取能电阻将其能量消耗在外电阻上。不同应用目的磁体，为了保证其失超后不至于损坏，有不同的设计准则。例如设计大型探测器超导磁体，设计规则为：磁体储存能量 E/磁体的冷质量 M 之比小于 5 ~ 10 kJ/kg。实际上超导磁体失超总是从局部开始，即是所谓的点扰动，同时超导磁体的失超事件具有很大的随机性，因此失超传播问题是非常复杂的物理过程。为了研究超导磁体的安全运行，磁体设计者总是首先考虑磁体运行最为危险的情况，即假定磁体失超首先从一点开始，失超部分和周围是绝热的。此时，可得到单位体积绕组的能量平衡方程如下：

$$\int_0^\infty J_{opt}^2(t)\,\mathrm{d}t = \int_{T_b}^{T_{max}} \frac{\gamma C(T)}{\rho(T)}\mathrm{d}T = U(T_m) \quad (13.8\text{-}16)$$

式中，T_{max} 是磁体的最大热点温度；J_{opt} 是超导磁体的运行电流；T 是超导磁体的温度。对于绝热稳定化超导磁体，设计的最大温度 T_{max} 应该限制在 150 K 以下，而一般超导磁体设计的最大温度应该在 300 K 以下，作为最大不可超过的温度。超导磁体失超过程中会在磁体两端出现高电压，实际上几乎所有的电压降都发生在超导磁体的内部。设计超导磁体时，对于绝热稳定化磁体，其最大端电压限制在 500 V 以下，或取决于超导磁体层间和匝间绝缘水平。

超导磁体的失超检测较为普遍的方法是采用桥路电压平衡检测方法。对于脉冲超导磁体或电磁干扰较大的场合，平衡桥路方法可能会出现问题，可以采用其他高级检测技术，例如光纤检测等等。目前发展的保护方法有主动保护和被动保护技术，主要包括：外接电阻、次级耦合电路、超导磁体分段外接电阻、外接高电流二极管或二极管和电阻组合保护等方法。

2.5　小型低温制冷和低温系统

微型深冷制冷技术的研究起始于 1950 年代美国的太空探索计划，随着低温电子学的繁盛而发展，最先在军事上被用于红外探测和导弹的红外制导。1980 年代末、1990 年代初磁性蓄冷材料的使用使得微型深冷制冷技术有了突破性进展。在这之前，蓄热式制冷机主要采用铅作为蓄冷材料。由于铅的比热在 15 K 以下急剧下降，制冷机在 10 K 以下的制冷效率很低，所能达到的最低温度约为 8 K。要获得液氦温度，需增加 $J-T$ 节流回路。但增加 $J-T$ 节流回路会增大系统的复杂性和技术难度，缩短系统的无故障运行时间。为了提高蓄热式制冷机在极低温区的制冷效率，科学家们进行了长期的努力并发现某些磁相变温度在 20 K 以下的稀土材料在磁相变温度附近具有很大的磁性比热，其中尤以 Er-Ni 系列磁性蓄冷材为最佳。Er-Ni 系列磁性蓄冷材料不仅磁相变温度低（5 ~ 20 K），而且价格便宜。基于这些研究成果，日本等国不断推出新的 Gifford-McMahon（G-M）制冷机，最低制冷温度已达 2.09 K。在 4.2 K 提供 0.5 ~ 1.5 W 制冷功率（同时在 40 ~ 60 K 提供数十瓦制冷功率）的二级 G-M 制冷机已商品化。G-M 制冷机具有制冷效率高、在液氦温度能提供较大制冷功率、无故障运行时间较长（约为 10 000 h）等优点，但由于在冷头部分含有运动部件，其无故障运行时间难以更大幅度提高，另外也存在一定的振动和噪声。相比之下，脉冲管制冷机在冷头部分没有运动部件，其无故障运行时间可以超过 20 000 h，振动和噪声也较小，但制冷效率较低，在液氦温度难以提供大的制冷功率。脉冲管制冷机在近些年也得到了较快发展，现已有用二级脉冲管制冷机冷却的超导磁体的报道。

3　超导限流器

电力系统发生短路故障时将会产生很大的短路电流。短路电流对电气设备的危害很大，甚至影响到电力系统的安全运行，严重情况下还可能导致电网的崩溃。目前，在电力系统中还缺乏有效的短路电流限制技术，超导限流器是比较有应用前景的限流技术。

大多数原型超导限流器（SFCL）都是利用超导体的超导态—正常态转变的物理特性和一些辅助部件在线路出现故障时产生一个适当的阻抗来实现其限流功能的。当故障线路被开断或故障消失后，超导限流器自动复位。根据超导限流器的限流方式，可将超导限流器分为电阻型和电抗型两种。以下分别介绍已有的各种超导限流器的工作原理。

3.1　电阻型

这种类型的原理最简单。在电网正常运行时，流过超导限流器的交流电流的最大值小于超导体的临界电流 I_c。当出现短路故障时，短路电流将迅速超过 I_c，使触发元件失超，从而使超导限流器在线路中表现为一个电阻，起到限流作用。图 13.8-4a 和图 13.8-4b 是已有的两种电阻型超导限流器的电路图。图 13.8-4a 中的超导限流器即一个超导元件，它可以是无感超导线圈、超导薄膜或超导块材，其电感很小。图 13.8-4b 的限流器由触发线圈和限制电阻构成，其中触发线圈采用无感绕制，限制电阻用来限制过电压。对于图 13.8-4b 所示的超导限流器，当出现故障时，触发线圈失超，部分电流被迫流经限制电阻，从而使短路电流得以限制。

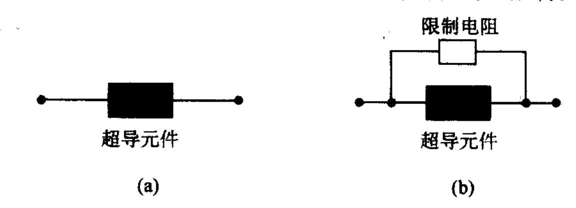


图 13.8-4　电阻型超导限流器的原理接线图



3.2　电抗型

电抗型超导限流器，是利用超导态—正常态转变及其它辅助部件，在故障时产生一个阻抗来达到限制短路电流的目的。对于电抗型的超导限流器，又可根据其结构分为以下几种类型。

1）变压器型　图13.8-5是这种超导限流器的原理图。它由常规原边绕组、铁芯和超导副边绕组构成。正常运行时，超导副边电阻很小（只有流阻），因此超导限流器呈现一个很小的阻抗。当短路时，超导副边失超，从而使超导限流器呈现一个大阻抗。

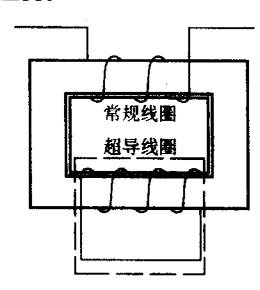


图13.8-5　变压器型超导限流器原理图

2）混合型　图13.8-6是混合型超导限流器的原理图。图13.8-6a）是串联接法，副边线圈（常规线圈）的匝数比原边线圈（常规线圈）的匝数大得多，因而副边的电流比原边的小得多。超导线圈采用无感绕制，原边线圈和副边线圈彼此反绕。正常运行时，磁路不饱和，原副边线圈紧密耦合，阻抗很小。出现故障后，超导线圈失超，副边接入一大电阻，大部分电流从原边线圈流过，从而使原边线圈呈现一高阻抗。对于图13.8-6b）的并联接法，故障时，超导线圈失超，耦合系数减少，磁路饱和，从而使原边线圈呈现一个大阻抗。

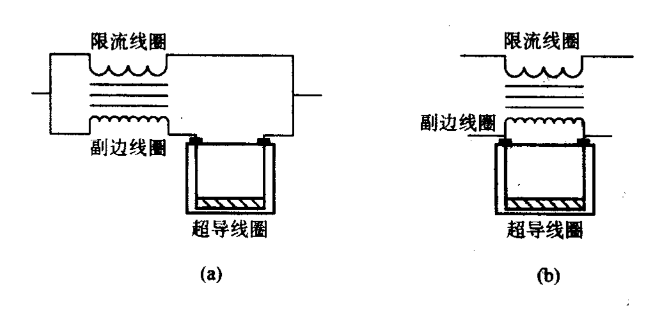


图13.8-6　混合型超导限流器原理图

3）磁屏蔽型　如图13.8-7所示，它由铜线圈、中空超导圆筒（由超导材料烧结而成）和铁芯组成。正常运行时，铜线圈产生的磁通被在超导圆筒里感应的屏蔽电流所屏蔽，从而使得铜线圈表现为一个低阻抗。出现短路故障时，超导圆筒失超，超导屏蔽电流消失，短路电流被铜线圈限制。

4）无感电抗器型　如图13.8-8所示，由超导限制线圈和触发线圈组成，限制线圈和触发线圈同轴无感绕制且并联运行，限制线圈的 I_c 比触发线圈的 I_c 大得多。正常运行时，限制线圈和触发线圈产生的磁通相互抵消，超导限流器的阻抗很小。故障时，触发线圈失超，其大部分电流转移到限制线圈，使超导限流器呈现一个大阻抗。

5）饱和铁芯电抗器型　原理见图13.8-9。它由一对铁芯电抗器组成，每个铁芯上有一个铜线圈和一个超导线圈，其中超导线圈由直流电源供电，两个铜线圈极性相反地串联

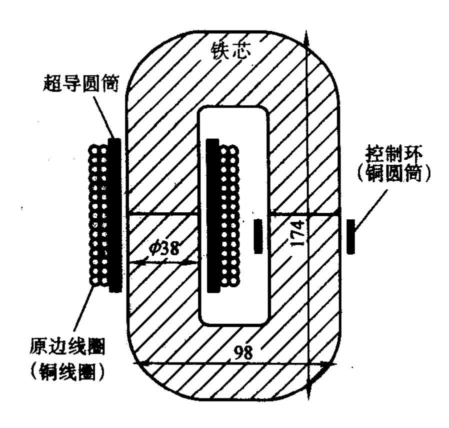


图13.8-7　磁屏蔽型超导限流器原理图

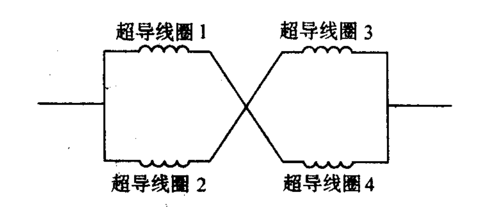


图13.8-8　无感电抗器型超导限流器原理图

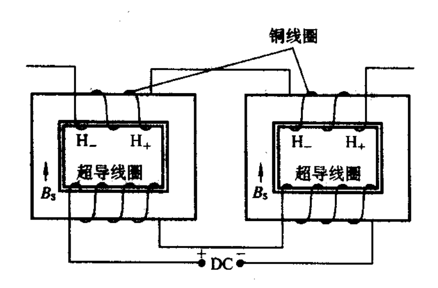


图13.8-9　饱和铁芯电抗器型超导限流器原理图

于线路上。调节超导线圈的电流使铁芯饱和。正常运行时，超导限流器呈现低阻抗，故障时，短路电流使两个铁芯交替失去饱和，从而使超导限流器呈现一个大阻抗。

6）三相电抗器型　如图13.8-10所示。它由一个铁芯和三个匝数相同的超导线圈组成，三个超导线圈在空间上的相对位置对等，它们分别对应三相。正常运行时，三相电流平衡，总和为零，铁芯中的磁通保持不变，因此超导限流器呈现很小的阻抗。当出现单相接地短路时（90%的短路故障为单相接地短路），三相电流失去平衡，超导限流器呈现大阻抗，故障电流被超导限流器的零序电抗限制，同时超导绕组维持超导态。当发生两相短路或三相短路时，超导限流器的电抗不会增大，但故障电流将大于 I_c，超导线圈失超，故障电流被超导线圈的正常态电阻所限制。

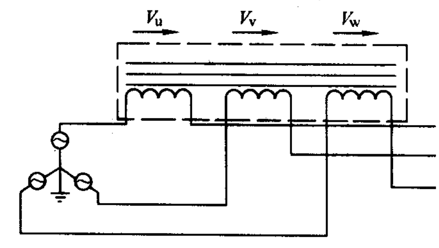


图13.8-10　三相电抗器型超导限流器原理图



7）桥路型　其原理如图13.8-11所示。它由4个二极管（D_1-D_4）、超导线圈和直流电压源构成。调节超导线圈的电流 i_L 使其大于正常运行时线路通过的电流最大值，于是4个二极管同时导通，此时超导限流器几乎不呈现阻抗。故障时，故障电流的最大值将大于 i_L，D1/D2和D3/D4将轮流导通，电流被迫流经超导线圈，从而使短路电流得到限制。

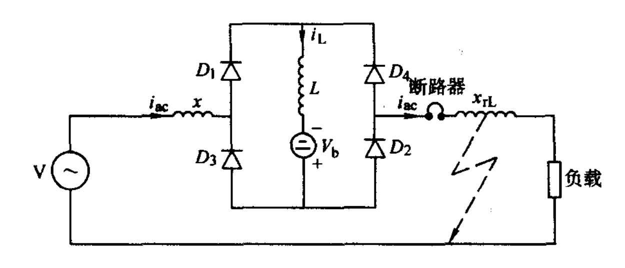


图13.8-11　桥路型超导限流器原理图

8）磁通锁定型　如图13.8-12所示。超导限流器由三个铜线圈、超导元件及一个磁场线圈组成。线圈1和线圈2组成一个磁通锁定电抗器，电容C用于调节相位，三个线圈紧密耦合，漏磁很小。正常运行时，线圈1和线圈2产生的磁通相互抵消，磁场线圈无电流通过，超导限流器呈现低阻抗。故障状态时，流过超导元件的电流增大，使之失超；同时，由于线圈1和线圈2的磁通不能再相互抵消，线圈3中将出现感应电流，使磁场线圈产生一个加于超导元件的磁场，促使超导元件更快失超，从而使超导限流器呈现一个大阻抗。

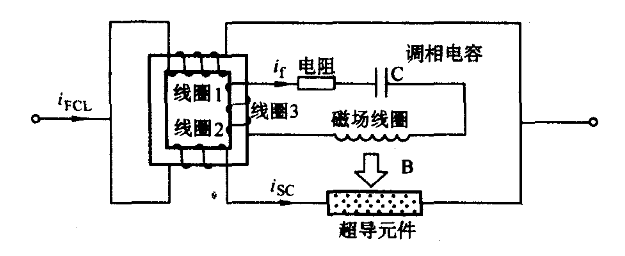


图13.8-12　磁通锁定型超导限流器原理图

此外，也有人提出了适合直流输电系统的超导直流限流器，其工作原理是：铁芯上的两个超导线圈通过反方向的正、负方向电流，正常运行时，两个线圈产生的磁通相互抵消，发生单侧接地（正负两极短路的几率很低）短路故障时，正负向的电流失去平衡，短路侧的电流增大，短路电流被超导线圈限制。

3.3　超导限流器的应用

超导限流器的功能比普通限流器更强，除了提高电力系统的稳定性、安全性、可靠性和电能质量外，它还具有以下功能。

1）用于保护整个母线　如图13.8-13所示。对于这种情形，当负荷增大导致采用容量更大的变压器时，可以不用更换断路器和隔离开关等电气设备；在新的功率水平上，可采用大功率低阻抗变压器维持电压调节水平，并可使短路电流对变压器的破坏得到限制；当连接变压器的高压线路上的故障电流得以限制后，在中等电压等级的母线发生短路故障时，可使高压母线的电压降减少到最低程度。

2）用于联络两段母线　如图13.8-14所示。对于这种情形，具有较小额定电流容量的超导限流器即可满足要求。分离的母线联接后，短路电流对母线的影响并不会明显加剧；当某一母线发生短路故障时，超导限流器中的电压降可保证

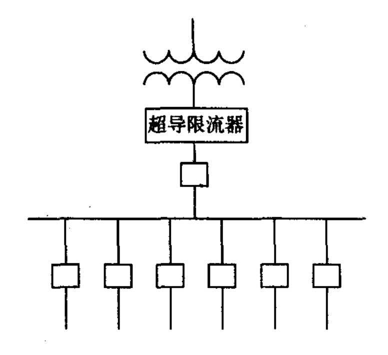


图13.8-13　超导限流器用于保护母线

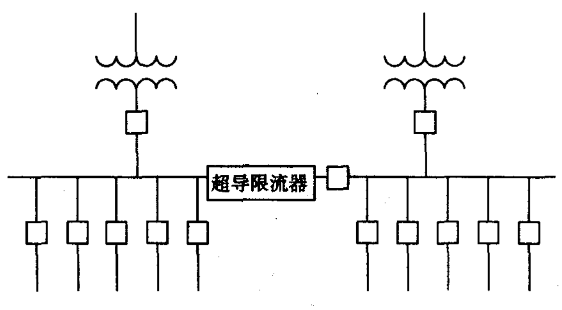


图13.8-14　超导限流器用于联络两段母线

未发生故障的另一母线的电压水平，使其维持正常运行；联络多段母线后，可使多台变压器并联运行，从而降低系统阻抗，增强变压器的调压能力，并可避免使用变压比可调节的变压器；一段母线上过剩的电能可供另一段母线上的负载使用，从而使变压器额定容量的利用率提高。

3）用于保护母线上的单个负荷　如图13.8-15所示。可用于保护难以更换的设备（例如：地下电缆或安装在地下室的变压器等），从而降低设备和线路的改造费用；此外，也可保护其它情形的单个负荷。

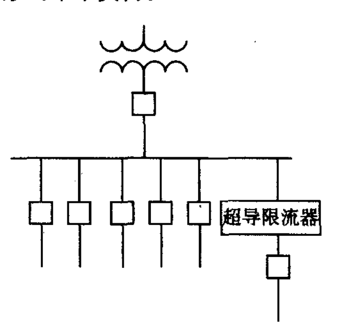


图13.8-15　超导限流器用于保护单个负荷

4）其他应用　用于两系统的联络母线以保护一系统不受另一系统故障的影响；与静态电容、电感等电气设备配合使用可调节电力系统的潮流分布；采用超导限流器，短路电流的水平可按要求限制到任意水平，例如可将短路电流限制到线路容许的过载水平，从而可使断路器对瞬态故障不作出反应；在发电机端配备超导限流器，可以减少故障对发电机组的冲击；在变压器端配备超导限流器，可以减少合闸时的冲击电流。

超导限流器的可能应用并不止于以上所列。

目前，国际上普遍认为高温超导限流器将是高温超导体大规模应用的领头产品。美国LMC已将高温超导限流器的商业化作为近期目标提上日程，他们已着手研制69 kV级的高温超导限流器。法国Alcatel Alsthom研究所的研究人员认为高压限流器即将产业化是毫无疑问的，他们计划研制适应

于法国225 kV电网联络母线的1000 MVA级的三相低温超导限流器，他们认为145 kV级的超导限流器将拥有全球范围内的市场。日本东京电力公司预期2010年在500 kV的输电系统中配备高温超导限流器，东芝公司和日立公司等也有类似的计划。美国能源部（DOE）制定的1998年至2010年的国家能源战略计划中把超导电力设备（超导限流器和SMES等）的应用作为实现其目标的有效途径。中国科学院电工研究所开发的10.5 kV/1.5 kA改进桥路型超导限流器（图13.8-6）已经在湖南省电力公司进行并网运行，并将进行实用化超导限流器的技术攻关。专家们预计，2000年以后几年高温超导电力设备的销售额可达40亿到60亿美元，其中高温超导限流器将占主要的部分。综上所述，超导限流器的应用前景将是十分美好的。



图 13.8-16 中科院电工所开发的高温超导限流器

4 超导储能系统

4.1 超导储能系统的概念

超导储能将电磁能无损耗地储存在流经超导线圈的直流电流产生的磁场中，需要时再将能量释放出来送回电网或做其他用途。它不但能存储从千焦、兆焦到吉焦的能量，而且能以高到几百兆瓦的功率高效地将存储的能量释放出来。超导线圈中存储的能量为

$$W = LI^2/2$$

式中，W是超导线圈存储的能量；L是线圈的电感；I是线圈中的直流电流。

超导储能系统的主要结构如图13.8-17所示，它主要由超导线圈、变流器、连接变压器、控制系统、冷却系统和保护系统组成。超导线圈必须放置在低温容器或者杜瓦中，通过功率调节系统（PCS）和交流电网连接起来，并进行充放电。线圈的充放电是通过施加给线圈正电压或负电压完成的。就总体效果而言，超导线圈与电力系统串联在一起。超导线圈通过电流引线和低温容器外的功率调节系统相连。超导线圈是超导储能装置的核心部件，它可以是一个螺线管线圈或是环形线圈。螺线管线圈结构简单，但其周围的杂散磁场较大；而环形线圈周围杂散磁场较小，但结构较为复杂。冷却系统用于冷却超导线圈，并使之一直工作在工作温度。通常，液氦用于低温超导体的冷却，而液氮则作为高温超导体的冷却剂。目前超导线圈大都用常规的低温超导材料如NbTi或Nb_3Sn绕制而成，它们都要运行在液氦温区。现在，有的国家正在研究用高温超导材料绕制储能线圈的方法，但因为高温超导材料如Bi－系超导带材在液氮温区的磁场特性很差，其临界电流随磁场的增大而迅速减少，所以Bi－系超导线圈无法在液氮温区产生很强的磁场。但是它在低温下，如30 K以下运行时，不仅电流密度可以提高一个数量级，而且磁场特性有明显的改善。因此，用高温超导材料绕制的线圈需要在30 K以下的温区运行。

超导储能线圈在直流情况下运行，因此线圈必需通过整

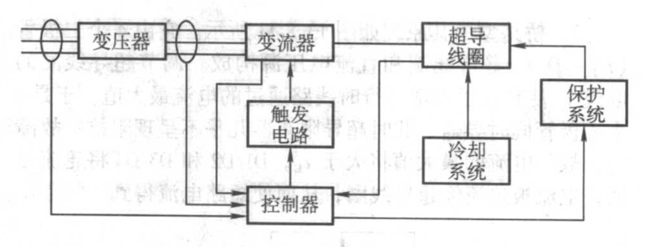


图 13.8-17 超导储能系统结构图

流装置由电网充电励磁，而后通过逆变装置向电网或负载供电，因此变流器、斩波器和滤波器是实现能量在线圈、电网及负载间转换的重要部件，它们主要由电力电子器件构成。

4.2 超导储能的优点与应用

超导储能具有很多优势。超导储能线圈所储存的是电磁能，它可传输的平均电流密度比一般常规线圈要高1～2个数量级，而且可以产生很强的磁场，因此可达到很高的能量密度，约为10^8 J/m^3。与其他的储能方式，如蓄电池储能、压缩空气储能、抽水储能和飞轮储能等相比，超导储能还有如下许多明显的优点：

1）超导储能装置可以长期无损耗地储能能量，转换效率可高达95%；

2）超导储能装置可以通过采用电力电子器件的变流器实现与电网的连接，因而响应速度快，为毫秒数量级；

3）超导储能线圈的储能量与功率调节系统的容量可以独立地在大范围内选取，所以超导储能装置可以建成所需的大功率和大能量系统；

4）超导储能装置除了真空和制冷系统外没有转动部分，因此装置使用寿命长；

5）超导储能装置建造不受地点限制，且维护简单、污染小。

表13.8-1对超导储能和当今各种储能方式做了一个详细的对比。

表 13.8-1 SMES与其它各种新型储能器功能比较

功能			D-Statcom/SVC	APF	DVR	μ-SMES	飞轮贮能	电池贮能	UPS
供电质量	电压		＋＋	＋＋＋	＋＋＋	＋＋＋	＋	＋＋＋	＋
	电流		—	＋＋＋	＋＋＋	＋＋＋	＋	＋＋＋	＋
供电可靠性	瞬时断电		—	—	＋	＋＋＋	＋	＋＋＋	＋＋＋
	长时断电	投入速度	—	—	—	＋＋＋	＋	＋＋＋	＋＋＋
		短时持续高功率	—	—	—	＋＋＋	＋＋	＋	＋
		功率迅速改变	—	—	—	＋＋＋	＋	＋＋＋	＋＋＋
		长时持续高功率	—	—	—	＋	＋	—	＋＋＋
		能量长期备用性	—	—	—	＋＋＋	—	＋＋	—
系统稳定性	暂态稳定性		＋＋＋	＋	＋	＋＋＋	＋＋	—	—
	电压稳定性		＋＋＋	＋	＋	＋＋＋	—	—	—

注：—基本无作用，＋作用小，＋＋作用中等，＋＋＋作用大。

超导储能的可行性研究早在上世纪七十年代就已经被提出了，并且，它是目前惟一可行的并且已经商业化的超导电力技术。如今，超导储能已经在电力行业中得到越来越广泛的运用。例如，它可以用来调节电力系统的尖峰负载，消除电力系统低频功率振荡，稳定电力系统的频率和电压以及用于电力系统无功功率补偿和功率因数调节，从而提高电力系

统的稳定性和功率输送能力。此外，它还可以作为太阳能和风能的储能装置，重要负载的备用电源和空间站的电源。

4.3 超导储能综述

目前有很多超导储能项目在进行之中（表13.8-2）。超导储能的发展史大概可以分为三个阶段，下面将详细描述。

表13.8-2 世界上完成和正在进行的主要超导储能项目

国家	单位	形式	特性参数	种类	目标和现状
中国	中科院电工所	LTS-μSMES	300 A/220 V；25 kJ	试验装置	1997年完成
芬兰	坦布雷大学	HTS-μSMES	160 A/200 V；10 kJ	示范	1998年上半年完成
德国	EUS Gmbh	HTS-μSMES	100 A/200 V；8 kJ	原型	1998年上半年完成
德国	FZK	LTS-μSMES	2 500 A/6 kV；220 kJ	试验装置	1999年完成
德国	FZK	LTS-μSMES	300 A/700 V；250 kJ	示范	1997年现场安装
德国	Techn. Univ. Munchen	LTS-μSMES	1 380 A/3 kV；1 MJ	原型	1997年完成
德国	ACCEL Instruments Gmbh	LTS-μSMES	1 000 A/450 V；2.1 MJ	原型	为UPS设计，计划于1999年12月完成
以色列	Bar-Iian大学	HTS-μSMES	100 A/5 kV；1 kJ	原型	交流运行
意大利	ENEL Research	μSMES	4 MJ	原型	1997年开始，需3.5年完成
日本	Kansai电气公司	LTS-μSMES	350 A/400 V；1.2 MJ	试验装置	1995～1997年报告试验，长期计划的第一步
日本	Kyushu电气公司	LTS-μSMES	1 kWh/1 MW；module	原型	现场建造，1998～1999年运行实验
日本	东京大学	LTS-Toroid	20 kA/2 kV；480 MJ	原型	所以系统元件均已完成
韩国	Dankook大学	LTS-μSMES	1 550 A；0.5 MJ	原型	系统已完成
韩国	电工研究所	LTS-μSMES	2 000 A/380 V；0.7 MJ	原型	1998年开始运行
西班牙	ASINEL	LTS-μSMES	1 000 A/500 V；1 MJ	原型	1998年开始运行
美国	LANL	LTS，SMES	1 100 MW；30 MJ	示范	1982年完成
美国	SI	LTS-μSMES	300 kW；750 kJ	商品	1992年在IBM运行
美国	BWX Technologies，Inc.	LTS，SMES	10.8 kA/3 375 V；1.8 GJ	示范	设计完成
美国	IGC	LTS-μSMES	600 kW；6 MJ	商品	—
美国	ASC	LTS-μSMES	0.5～10 MVA；1～10 MJ	商品	—
美国	ASC	HTS-μSMES	1 000A；5 kJ	试验装置	系统于1996年6月完成
俄罗斯	Efremov Res Inst	LTS-μSMES	3～10 kA；0.2～1 MJ	实验装置	—
俄罗斯	Troitsk Res Inst	LTS-μSMES	5 MJ	原型	轨道炮运用

第一阶段——大型超导储能装置和相关可行性研究。

当金属化超导体，如NbTi，于1960年代初被发现后，使得构造大型超导磁体成为可能。这些超导磁体的设计与建造证实了它们可以储存大量能量用于实际运用。在1970年代初，当超导储能刚刚提出构想时，许多国家，特别是美国，普遍认为，未来的电力将由核能作为基准发电单元，并由一些能量储存单元提供峰值电能。因此，能量存储将存在一个很有潜力的的市场。超导储能最有吸引力的地方是它本身的高效率。据估算，即使包括制冷损耗，超导储能的效率也将超过90%，而抽水电站、蓄电池和飞轮储能的效率一般仅为60%～70%。

由于认为需要大规模的调峰，以及利用规模效益，早期的超导储能设计集中在存储500 MWh以上的超导线圈上。许多可行性研究、概念设计以及成本核算都在这一超导储能的早期阶段进行，并且所有这些集中于大功率超导储能的研究都是在这一阶段起始的。可以清楚地看出，这一发展策略有悖于普通技术的那种由小规模到大规模的发展模式。

美国洛斯阿拉莫斯实验室（LANL）从1969年开始研究用于电力系统负载调节的超导储能装置，从1976年开始了一项设计和建造30 MJ超导储能装置的计划，并于1982年研制成功储能为30 MJ，最大功率为10 MW的超导储能装置。该储能装置于1983年安装在美国西海岸的两条并联的500 kV高压输电线路上进行实验，目的是要消除该线路上出现的0.35 Hz负阻尼震荡，以提高线路的稳定性。经过1 200 h的现场实验，证明该超导储能装置在抑制输电线路的低频振荡和无功补偿方面都起到了很好的作用。

最具体的超导储能方面的研究在1985和1986年始于美国和日本。日本在1987年设计成一个5 000 MWh/1 000 MW超导储能系统，该系统用于系统调峰。而美国于1987年提出了一个“超导储能工程实验模型”（ETM）计划，其目标在于显示一个全尺寸的超导储能装置用于军事目的和对电力系统的作用。根据设计，该装置储能为73.5 GJ（20.4 MWh），线圈直径129 m，高7.51 m，电感3.67 H，工作电流200 kA，超导储能线总重334 t。该计划第一阶段的预研工作已经完成，第二阶段研究工作却因美国战略计划变动而未能进行。

现在，核能发电已遍布美国，然而用于调峰的大型储能系统却并没有成为电力系统的关键问题，因而对于大型储能和超导储能的迫切需求也不再存在。

第二阶段——微型超导储能（μ-SMES）和超导储能的初

期商业运用。虽然大型超导储能计划陷入困境，但是由于这种技术本身的优点以及超导技术的发展，超导储能的概念已经步入实际运用。现在，超导储能已经不再仅仅作为一个储能的概念，而且成为一个维护电力系统的新工具，特别是用于电能质量的控制。最新超导储能技术的发展得益于半导体装置或称为 FACTS 装置在电力行业的广泛运用。它可以被认为是使超导储能实用化的关键技术。

在20世纪80年代末，使用微型超导储能来改进电网质量越来越引起人们的兴趣。现在，使用 NbTi 超导材料，储能0.1到10 MJ，输出功率 80 kVA 到 10 MVA 已成为当今超导储能工程的主流。

世界上第一个商业化的超导储能装置由 SI 公司（该公司已被美国超导公司（ASC）于1997年兼并，并成为该公司的电能质量事业部）于1990年完成，并以 SSD 作为商标。它可储能0.3 kWh，输出功率可达1 MW。在美国，由于电压大幅度波动或中断所造成的断电而付出的代价每年就有几十亿美元。瞬时电压波动在全美的很多电网中存在并增多。研究表明，电压扰动在时间上是不可预测的；大多数扰动为几百毫秒，由百分之几的波动到完全断电；频率的扰动可一年几次甚至一天几次。这些形式的扰动可引起工厂生产过程中断、产量降低、机器损坏甚至向周围环境释放有毒物质。另一方面，很多工厂正在大量地使用电子控制装置，而这些装置对瞬时电压波动特别敏感。由于上述原因，在很多经济部门中产生了对高质量电力的日益增长的需要，SSD 就是为了满足此需要而研制的第一代商业装置。SI 已开发了两种形式的三台 SSD 系统，一种用于电动机传动系统，另一种是并联的 SSD。SSD 的超导磁体的电感为 2 H，电流 1 000 A，储能为 1 MJ，导体是运行在 4.5 K 的 NbTi 合金，充电电压 20 V，放电电压 2.5 kV。然而，世界上第一台商业化安装的超导储能装置却是由在纽约 Fishkill 的 IBM 公司于1992年完成的。它一共运行了两年半，用于保护各种半导体实验。

现在，作为世界超导界的领头羊，SI/ASC 公司已经商业化了一系列微型超导储能装置，这些装置储能1~3 MJ，输出功率达到2.5 MW（如表13.8-3所示），用于满足系统电能质量控制的各种需求。

表13.8-3 美国超导公司开发并已商业化的超导储能装置

装置名	开发年份	储能值，输出功率	电流引线，低温系统名称	逆变功率	拓扑结构	已运行数
ASD	1990	1 MJ，500 kW	Vapor cooled leads，Collins liquefier	430 kVA	直流连接	无
PQAC	1992	2~3 MJ，1 MW	HTS leads，recondensor（upgraded 1997）	0.75~1.4 MVA	并联，加静态开关	3
PQDC	1993	2.3 M，1 MW	Vapor cooled leads，Collins liquefier	0.63~1 MVA	直流连接	4（single site）
PQVR	1997	3 MJ，1.7 MW	HTS leads，recondenser	1~1.3 MVA	串联	1（3 in 2 000）
PQIVR	2 000	3 MJ，2.5 MW	HTS leads，recondenser	6.8~8.0 MVA	并联	2（in 2 000）
D-SMES	2 000	3 MJ，3 MW	HTS leads，recondenser	28 MVA	分布式，并联	7（in 2 000）

除了 ASC 公司的项目外，表13.8-2还罗列了其他各种可行的在实验室或现场试验的微型超导储能项目。

在中型超导储能领域，在20世纪90年代，除了日本外几乎没有什么工程项目。日本于1991年开始了超导储能的国家项目，这个项目的目的在于证明中型超导储能装置在电力系统中的实用性。例如改善系统的稳定性和效率，评估运行和控制的特性等等。这个项目为一个 100 kWh（480 MJ）的环形超导储能工程，其中一个内径2.72 m，外径3.59 m 的 NbTi 模型线圈已研制完成。该线圈在电流达到35.4 kA 时没有失超，其对应磁场达5 T，所达到的电流已大大超过设计工作电流 20 kA。该工程其他部件的研制工作也都接近完成。除此之外，在美国，一个中型超导储能装置已经设计并准备建造，它将用于改善阿拉斯加电网供电的可靠性。它用一个液氦制冷的螺线管磁体来储存0.5 MWh 的能量。它的最重要的特征在于用可以稳定低温运行的卢瑟福管 NbTi 导体，可以现场缠绕成饼状。而 Kyushu 电气公司则用特殊的环形线圈构成模块化设计运用于1 kWh/1 MW 的超导储能系统中。它采用两个模块，而每个模块有三个线圈，从而构成6个线圈的磁体。这种模块化设计的主要优点在于在相同电压的条件下减少了工作电流，从而减少了传导损耗和交流损耗，并可以任意选择模块的容量，它的缺点是模块磁场耦合影响了电流的控制，并需要增加电流引线。

同时，一个由西门子和 Bechtel 组织的团队正在开发一个中型的超导储能项目，它可以储存50~200 kWh 的能量，并且具有25~250 MVA 的输出功率。它基于改进的 NbTi CICC 导体技术。

正在到来的第三个阶段——高温超导微型储能装置和进一步的商业化。

大电流密度和在高场情况下承受洛仑兹力的需要使得大多数超导储能磁体采用 NbTi 导体，然而从实用化的角度来看，由于液氦的使用带来的高成本，这是相当不利的。这也是阻碍 NbTi 微型超导储能装置走向商业化的主要障碍。Nb_3Sn 具有出色的超导性能，但不幸的是，它非常易碎，绕制这种线圈费时又费力。另一方面，一个 Nb_3Sn 的磁体可以使线圈工作在10 K 温区，考虑到近十年在低温制冷技术方面的进步，一个 Nb_3Sn 的线圈再加上一个可靠的制冷机将成为设计超导储能磁体的一个相当不错的选择。许多相关的设计和可行性研究已经在芬兰的坦布雷大学展开，这些研究证明了 Nb_3Sn 微型超导储能系统是一个富有前景的概念。

目前，一系列基于 Nb_3Sn 的装置和高温超导系统已经开始进入研究阶段。

和目前大多数超导储能系统采用的传统金属超导材料相比，高温超导材料的优异性能表现在采用低制冷成本的冷却剂——液氮，同时这种制冷方式具有高效率、高可靠性并且冷却剂易于获取的优点。然而，当今的高温超导材料也有一些负面的特性，比如低临界电流，并有更大的脆性。现在，许多工作正围绕着将高温超导材料运用于超导储能系统中展开。由于当今高温超导材料对磁场的敏感性，将它们运用于液氮温区仍然不太可能。当存储能量增加时，必然会使场强增加，因此，它的工作温度必须降低到20~30 K。这个温度范围对制冷机来说是很容易就能达到的。如果磁体的损耗足够小，线圈的冷却还可以用传导冷却的方式来实现。

在1996年6月，美国超导公司开发了第一套基于高温超导材料的超导储能系统。它的储能值为1 kJ，这对于科研来说足够了。这种螺线管线圈采用了 Bi-2223 带材。和采用 NbTi 的超导储能系统相比，高温超导材料制成的超导储能装置并不采用冷却剂，而是用一个 G-M 制冷机来取代。它的工作电流在25 K 时为100 A，这种磁体从0 A 充到200 A



只需 2 s，而放电到 0 A 也只需 2 s。虽然它的容量还很小，但它必然成为开发大型装置的一个起点。

德国的 EUS Gmbh 从美国超导公司购买了 5 kJ 的高温超导磁体，并基于它来构建一个超导储能装置。这套装置将在 Gelsenkirchen 实验。它采用一个 20 kW 的换流器，并将并入一个 10 kVA 的小型网络。而芬兰的坦布雷大学也从美国超导公司购买了同样大小的高温超导线圈，并将在坦布雷完成低温和电力电子装置系统。

最近，一种利用两级 G-M 制冷机和所谓的“脉管”的制冷装置被研制出来。一个液氮的脉管把制冷机的第一级连接到铜辐射屏蔽层、四个液氢脉管和高温超导引线上，并把制冷机的第二级连接到磁体上端的低温接口。

NbTi、Nb_3Sn 和高温超导材料（Bi-2223）的差异可从表 13.8-4 看出。

表 13.8-4 不同超导储能线圈的对比

参数	NbTi（4 K）	Nb_3Sn（10 K）	Bi-2223（20 K）
线圈制造难易度	中等	复杂	复杂
J（T，B）依赖度	好	很好	差
冷却方式	液冷	传导冷却	传导冷却
带材消耗	中等	中等	高
稳定性	差	中等	好
失超分析	易	易	复杂
线圈保护	易	中等	复杂
商业化	是	否	否

4.4 最新进展

首先谈谈国内的进展。中国科学院电工研究所由于在超导磁体、低温技术及变流器方面有多年的技术积累，在低温超导储能技术研究上处于国内领先水平。1995 年以来，在自然科学基金的支持下，电工所研制成功我国第一台25 kJ/5 kW超导储能试验样机，样机的型号为 LTS-μSMES，300 A/220 V。2002 年，电工所在国际上首次提出了超导限流 - 储能系统的原理，将 SMES 与限流器有机地结合起来，开辟了小型 SMES 新的应用途径。2003 年 3 月，中科院电工所的“超导储能系统的研究”被列入中国科学院知识创新工程方向性项目。该项目预计在 2006 年 7 月研制出 1.0 MJ/0.5 MW 高温超导储能系统的样机，并在北京进行并网试验运行。

再看看国外的进展。美国一直以来就是超导应用的主导力量。位于佛罗里达州立大学的先进能源系统研发中心（CAPS）启动了 100 MJ/96 MW 超导储能工程。它是由 DOE、BWXT 和 EPRI 支持的示范工程。实验基地位于塔拉哈西的 Levy 变电站。整个工程在 CAPS 完成集成并于 2005 年初进行运行试验。美国超导公司（ASC）的 3 MJ/2 MW，（0.3 ~ 1 kWh）/（1 ~ 3 MW）低温储能系统已经实现了商业化的应用。在 1999 年，ASC 的 10 个单位已经在北美、欧洲和非洲的基地进行了对于敏感负载设备的电能补偿的应用，累积操作经验超过每年 35 unit，验证了技术的可行性。ASC 与通用公司合作有望提高北美市场的销售量，EdF 和 Edison 公司的订购同时表明了欧洲市场的兴趣。

日本也是应用超导研究的中坚力量。1999 年，日本开展了一个新的超导储能项目，目的在于在现有电力市场环境下对电力系统稳定性和电能质量做出贡献。新的项目致力于小型 SMES 系统对电力网络的控制，而不是大型的多目标应用的 SMES。新的超导储能项目的目的在于对经济可行的低温超导储能技术进行开发研究，达到目标成本并验证其可行性。两个应用的设计目标：一是提高电力系统的稳定性（100 MW/54 MJ），目标成本 70k Yen/kW（安装在电站）；二是补偿负荷波动和频率控制（100 MW/1 800 MJ），270 ~ 310 k Yen/kW（安装在用户端用于补偿负荷波动）、305 k Yen/kW（安装在 EHV 变电站用于频率控制）。上述装置采用线圈与低温保持器和低温系统集成的结构设计。对于超导线圈，每一种应用都有四种候选设计方案，针对其应用目标选择最可行的方案。SMES 线圈的测试实验将在 2003 财政年度中开展。项目中也提出对高温超导储能的可行性进行研究，目的在于在密集设计中寻找更为强大的磁场，更好地降低成本，提高磁体系统运行的稳定性。

以下是日本各大公司的研究进展：

1）KAN（关西电力），启动了 1.2 MJ/0.14 MW。

2）KYU（九州电力）：

① 启动了 3.6 MJ/1 MW 的超导储能系统项目，命名为 ESK，并在九州电力公司的 Imajuku 变电站进行试验。在6 kV 和 66 kV 系统中，进行了对于负载波动补偿的初步试验。

② 启动了 2.9 MJ 单线圈超导储能项目。在 Imajuku 测试中心，运行电流 10 kA，2003 年进行了测试，并满足运行要求。

3）ISTEC（国际超导技术学会），启动了 20 MW/360 MJ 超导储能项目。

4）Chubu（中部电力）：

① 1 MW/1 MJ 项目；

② 5 MVA/5 MJ 系统最大输出功率 5 MVA，补偿时间1 s，线圈运行电流 2.7 kA，额定电压 2.5 kV。公司于 2005 年 7 月进行试验测试。选用 NbTi 卢瑟福线圈（图 13.8-18）。



图 13.8-18 5MVA - 5MJ 超导储能系统用于补偿瞬时电压凹陷

在筑波电力公司的 Kansei 变电站。一个 10.5 MJ 四绕组储能系统，运行电流 10 kA，在 2003 年测试并满足大多数运行要求。

德国 ACCEL 公司启动 2 MJ/200 kW 超导储能系统，它用于确保 Dortmunder Elektrizitäts 和 Wasserwerke 实验室设备的电能质量。超导储能系统由变流器连接到实验室电网，过载时间 8 s，平均功率 200 kW。超导线圈是 NbTi 的混合基体超导体。

4.5 关键技术及其展望

我们可以清楚地看到，超导储能系统的发展在很大程度上取决于超导材料的发展。对于采用 Nb_3Sn 的超导储能系统而言，除了高昂的造价之外，限制超导储能系统发展的瓶颈还在于由于超导材料的易碎性给制造超导磁体带来的困难。对于高温超导储能系统而言，超导材料的发展应该集中在临



界电流和应力上。然而，从应用的角度而言，超导储能的进一步研究应该集中于以下几个方面，这几个方面都与最具发展潜力的 Nb_3Sn 储能系统和高温超导储能系统密切相关。

1）针对超导材料的易碎性，特别是对于 Nb_3Sn 和高温超导材料（Bi-2223），改进线圈的制造工艺。

2）研究高温超导磁体在不同温区的稳定性和失超的机理。

3）研究线圈的几何形状和最大储能及工作温度的联系。

4）发展基于不同超导材料线圈的总体优化设计的方法。

5）发展磁体稳定和失超保护的各种先进方法。

经过数十年的研究和发展，超导储能系统已经进入了实用化的阶段。作为一种使能性和替换性的技术，超导储能系统面临着在尽可能降低造价的基础上获取最高性能和可靠性的挑战。采用 NbTi 的微型超导储能装置已经实现商品化，而采用 Nb_3Sn 和高温超导材料的超导储能系统已经进行了设计和建造。更值得关注的是，最新发现的临界温度为 39 K 的超导材料 MgB_2 已经使人们激发了强烈的兴趣。这是目前发现的临界温度最高的二元金属化合物，虽然它在正常态下的电阻特性还存在一些争议，但是由于它的晶粒间的大临界电流密度、多晶短样中大体积的磁通钉扎、无弱连接特性以及出色的制造性能和较低的成本，使得它在包括超导储能系统在内的各种工程运用中极具潜力。

从这我们可以看出，高温超导储能系统代表着最具潜力的研究领域和发展方向，值得人们对此进行深入的研究。

5　超导电缆

5.1　概述

超导输电电缆具有载流能力大、损耗低和体积小的优点，是解决大容量、低损耗输电的一个重要途径。超导电缆采用无阻和高电流密度的超导材料作为载流导体，其传输容量将比常规电缆高 3～5 倍。由于超导体处在超导态时，其直流电阻可视为零，因此电缆本体的焦耳热损耗几乎为零。虽然在交流状态下，它也存在磁滞、涡流等损耗，即交流损耗，但即使考虑到低温冷却所需的电能消耗，其输电损耗仍将比常规电缆降低 20%～70%。另外，超导材料的电流密度比常规铜导体要高，因此传输相同容量电能时，其结构尺寸将比常规电缆更为紧凑，特别对地下输电电缆，这一点优势更为突出。随着大城市用电量的日益增加，高压架空线深入城市负荷中心又受到许多因素的影响，因此，需要采用大容量电力电缆将电能输往城市负荷中心。在这种情况下，采用超导输电电缆有明显的优势。超导电缆在结构上还可以使其磁场集中在电缆内部，防止对环境的电磁污染。

1961 年，R.McFee 首先设计了利用 Nb 作为导体的 200 V、100 GVA 的直流电缆和用 Pb 作为导体的 3 kA、600 MVA 的单相交流同轴电缆。1975～1985 年，美国 Brookhaven 国家实验室（BNL）在美国能源部（DOE）和费城电力公司的支持下开展 Nb_3Sn 超导电缆的研制。他们采用双螺旋结构，先后研制出三根长 10 m 的交流电缆，并研制出一根长 115 m、135 kV、1 000 MVA 的同轴交流电缆。与此同时，Los Alamos 国家实验室（LANL）则研制出长 300 m、100 kV、5 000 MVA的直流 Nb_3Sn 电缆，损耗小于输送容量的 0.1%。

1986 年发现高温超导体后，许多科学家开始着手高温超导输电的可行性研究。由于高温超导电缆是在液氮温区运行的，电缆的冷却和绝热技术要比低温超导电缆简单得多；同时由于采用液氮冷却，也有利于环境保护，一旦发生故障，不易造成火灾等危险。因此，高温超导电缆比低温超导电缆有更大的竞争潜力。

近年来，美国、日本、中国和韩国等国都相继开展高温超导电缆的研究。美国 Southwire 已研制成 12.5 kV/1.25 kA 的 30 m 长三相高温超导电缆并安装在其总部进行供电运行。目前美国 Super Power、AMSC 公司等在能源部和纽约州支持下，计划在 2006 年分别研制出 200 m、13.5 kV/3 kA，350 m、34.5 kV/0.8 kA 和 660 m、138 kV/2.4 kA 的三相高温超导交流电缆并将并网运行。近年来，日本也一直致力于高温超导电缆的研究，1995 年研制出长7 m、66 kV、2 kA 的三相交流电缆。1997 年，日本住友电气公司、古河电气公司，以及日本电力公司等已合作开展高温超导输电电缆样机的研制，并分别研制出 50 m 长、1 200 A 和 2 200 A 的交流超导输电电缆。2001 年东京电力公司和住友电工合作研制出长 100 m、1 kA、66 kV 输送容量为 114 kVA 的三相高温超导交流电缆，并完成冷却试验、额定电流通电试验、负荷变动试验、过负荷试验和耐压试验等。TEPCO 的目标是研制出 66 kV、1 000 MVA 的高温超导电缆为东京地区供电。2004 年日本在经济、通商和工业省的支持下，Furukawa 电气公司和电力工业中心研究所（CRIEPI）等研制出500 m长、77 kV/1 kA 单芯高温超导电缆，其目的是实验各种安装环境（如地下、过河等）下电缆的性能。韩国于 2001 年制定了高温超导技术十年发展规划，目前韩国电工研究所（KERI）等正在开发长 30 m、3 相 22.9 kV、输送容量为50 MVA的高温超导电缆。

我国自“九五”以来即开展高温超导电缆的研究，1998 年我国研制成功 1 m 长、1 000 A 的高温超导直流输电电缆模型，2000 年又完成 6 m 长、2 000 A 高温超导直流输电电缆的研制和实验。“十五”期间，在国家“八六三”计划支持下，中国科学院电工研究所又分别研制出 10 m、10.5 kV/1.5 kA 和 75 m、10.5 kV/1.5 kA 三相交流高温超导输电电缆，后者已安装在甘肃长通电缆公司运行（图 13.8-19）。北京云电英纳超导电缆公司也于 2004 年开发出 30 m、35 kV/2 kA 三相交流高温超导输电电缆，安装在云南普吉变电站运行。



图 13.8-19　75 m、10.5 kV/1.5 kA 高温超导电缆

5.2　超导电缆的分类与结构

超导电缆按采用超导材料不同分低温超导电缆和高温超导电缆。低温超导电缆的导电层是采用低温超导线材，通常是 NbTi/Cu 或 Nb_3Sn/Cu 复合超导线制成。由于 NbTi 的临界温度是 9.5 K，Nb_3Sn 的临界温度是 18.1 K，因此低温超导电缆都必须在液氦温区下运行。高温超导电缆的导电层是采用 Bi-2223 带材，它的临界温度是约 110 K，因此可以在液氮温区下运行，其低温结构相对低温超导电缆要简单。

超导电缆按其输送电能形式不同有直流超导电缆和交流超导电缆。直流超导电缆由于超导材料处在超导态时几乎没有电阻，输电时只有电流引线和低温制冷装置有电能损耗。交流超导输电电缆由于超导材料在通电时将会产生交流损耗



以及绝缘层介质损耗等，因此其热损耗要比直流电缆大。

按绝缘方式不同，超导电缆还可分为热绝缘超导电缆和冷绝缘超导电缆。图 13.8-20 示出的是热绝缘超导电缆的示意图。热绝缘超导电缆电绝缘层是处在电缆的常温区，因此它可以采用常规电缆的电绝缘材料和技术。冷绝缘超导电缆的绝缘层是处在低温区，同时由于需要屏蔽磁场，而其屏蔽层通常采用超导材料并处在低温区，因此电缆所用超导材料要比热绝缘电缆多，同时低温绝缘材料和技术也不如常温绝缘技术成熟。但相对热绝缘超导电缆，冷绝缘超导电缆传输损耗较小。图 13.8-21 是冷绝缘超导电缆结构示意图。

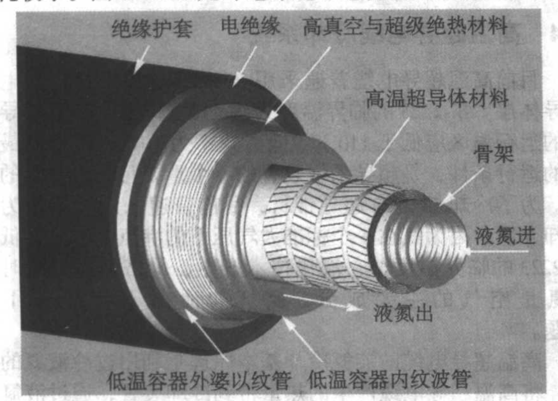


图 13.8-20　热绝缘高温超导电缆示意图

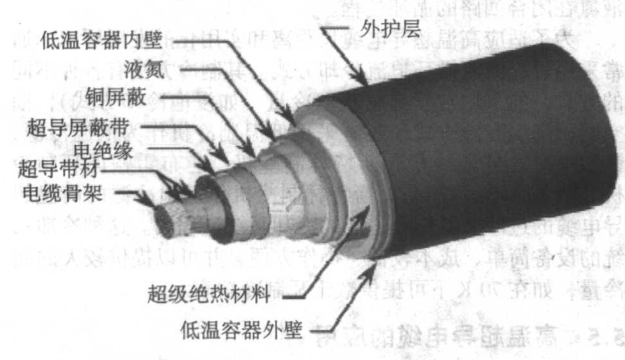


图 13.8-21　冷绝缘高温超导电缆示意图

和常规电缆一样，超导电缆也可分单相超导电缆和三相超导电缆。与常规三相电缆一样，三相超导电缆也有三相同轴电缆和三相同心电缆。图 13.8-22 示出的是日本住友电气研制的三相同心高温超导电缆。它是将具有各自导体层和电绝缘的三根单相电缆组装在同一的低温容器中，其电绝缘采用冷绝缘方式，结构紧凑、尺寸小。该电缆各相的磁场被高温超导屏蔽导体所约束，对外界无电磁污染，同时电缆各相之间也无相互作用的磁场，不会引起超导线临界电流退化和附加损耗，但屏蔽导体在通电时将产生交流损耗。三相超导电缆也可由三根独立的单相超导电缆组成，它可以采用冷绝缘，也可以采用热绝缘，但它需要三个单独的低温容器。

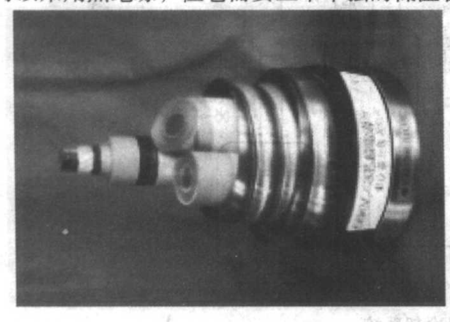


图 13.8-22　三相高温超导电缆结构图（日本住友电气）

超导电缆主要由电缆本体、终端以及低温制冷装置组成。超导电缆本体包括电缆芯、电绝缘和低温容器，电缆芯是由绕在不锈钢波纹管骨架上的导体层组成，它装在维持液氮温度的低温容器中，低温容器两端与终端相连。电缆芯导体层的高温超导带材在终端通过电流引线与外部电源或负载相联接。电缆芯的导体层是由多层高温超导带材在骨架上绕成。导体层间缠绕绝缘带，以降低电缆因电磁耦合引起的交流损耗。电缆的低温容器是具有高真空和超级绝热的双不锈钢波纹管结构，这种结构保证了高温超导电缆的柔性和保持夹层高真空度。对冷绝缘电缆，电绝缘包在导体层外侧，与导体层同处低温环境中。对热绝缘电缆，电绝缘处在低温容器外侧，在绝缘层外再加电缆保护层。

终端是高温超导电缆与外部电气部件连接端口，同时也是电缆低温部分与外部室温的过渡段，因此终端要求有很好的热绝缘，以保证超导电缆整体热损耗最小。同时，低温冷却装置还要通过终端冷却超导电缆芯的超导带材，保证超导带材能在设计的运行温度下运行。由于超导电缆本体将在一定的电压下运行，因此也要求终端有相应的绝缘水平。

终端中连接超导带材和外部电源或负载的电流引线不仅传导输送电流，而且其两端分别处在室温和低温环境中。为了减少通过电流引线对低温环境的漏热，在设计电流引线时要求电流引线热传导最小，同时又要求通电时焦耳热损耗也最小。一般导电材料电阻越小，其热导率则越大，即电流引线的导热是与引线长度成反比、与其截面成正比。而电流引线的焦耳热正好与此相反。因此必须对引线设计进行优化，求得引线最佳优化参数 $K = IL/A$，式中 I 是传输电流，L 是引线长度，A 是引线截面积。同时，还应尽可能减小电流引线与导体层的超导带材联接处的焊接电阻，以降低通电时产生的焦耳热损耗。

图 13.8-23 示出了日本住友电气设计的 66 kV 高温超导电缆终端结构的示意图。

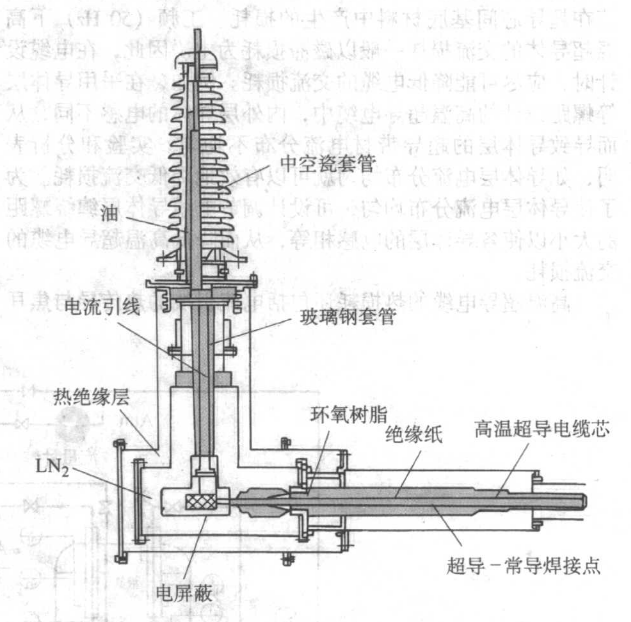


图 13.8-23　高温超导电缆终端的结构示意图（日本住友电气）

5.3　高温超导电缆的导体层和电缆的损耗

目前高温超导电缆主要是采用银包套 Bi-2223 带材作为通电导体。实用的 Bi-2223 带材的尺寸约为 $(0.2 \sim 0.3) \times (4 \sim 5)\ mm^2$，其临界电流约为 $(70 \sim 120)$ A（77 K、0 T），长度可达数百米到一千米。表 13.8-5 给出美国 ASC 公司生产的不锈钢加强的 Bi-2223 带材在 77 K、0 T 下的主要性能参数。

表 13.8-5 Bi-2223 带材在 77 K、0 T 下的主要性能

带材厚度	0.32±0.02 mm	临界电流 I_{c0}	≥115 A
带材宽度	4.8±0.2 mm	临界拉应力（$I_c/I_{c0}=0.95$）	≥230 MPa
单带长度	100 m	临界拉应变（$I_c/I_{c0}=0.95$）	≥0.3 %
密封性能	10 atm LN_2 for 16 hrs	弯曲直径（$I_c/I_{c0}=0.95$）	≥70 mm

输电电缆一般传输电流都比较大，因此采用 Bi-2223 带材作为高温超导输电电缆的通电导体时就必需用多根带材并联运行。由 N 根 Bi-2223 带材并联组成的超导电缆的临界电流 I_t 可由下式确定：

$$I_t = NI_c(0)k_1k_2k_3$$

式中，$I_c(0)$ 为带材在零磁场下的平均临界电流；k_1 是由电缆磁场引起的带材临界电流退化系数；k_2 是电缆制造过程中由应变引起的临界电流的退化率；k_3 是设计的安全系数。

为了防止电缆因冷却时产生冷收缩应力而损坏带材，可以设置一定的螺旋角度在骨架上将 Bi-2223 带材绕成螺旋形结构。同时为了消除电缆的轴向磁场，并降低自场效应引起的超导带材临界电流的退化，可设置导体层相邻层的带材绕向相反。

对于电力应用的交流超导输电电缆本体，虽然它电阻几乎为零，没有焦耳热损耗，但当它传输交流电流或处在交变磁场中时，变化的磁场在超导体中将感产生电场而引起损耗，即所谓交流损耗。交流损耗一般可分为磁滞损耗，涡流损耗和耦合损耗等。磁滞损耗一般是由于交变外场或自场在超导体内产生的损耗。即由于超导体内存在磁通钉扎，使得磁通线进出超导体时要克服体内钉扎势及表面势垒的阻碍而做功，从而产生损耗。涡流损耗是由于变化的磁场（自场或外场）在复合超导体基底材料中感应的涡流所产生的损耗。而耦合损耗则指多芯超导体中（或超导带间），由于耦合电流在超导芯间基底材料中产生的损耗。工频（50 Hz）下高温超导体的交流损耗一般以磁滞损耗为主。因此，在电缆设计时，应尽可能降低电缆的交流损耗。例如，在采用导体层等螺距设计的高温超导电缆中，内外层导体的电感不同，从而导致导体层的超导带材电流分布不均匀。实验和分析表明，如导体层电流分布均匀就可以有效地降低交流损耗。为了使导体层电流分布均匀，可设计调节电缆导体层缠绕螺距的大小以使各导体层的电感相等，从而降低高温超导电缆的交流损耗。

高温超导电缆的热损耗还包括电流引线的热传导与焦耳热损耗、超导带材与电流引线焊接点的热损耗、热绝缘的热泄漏、电绝缘的介质损耗以及低温冷却装置的功率损耗等。理论和实验表明，由多根和多层 Bi-2223 带材绕制的三相高温超导电缆的交流损耗在 77 K 下通过 1 kA 时约为（1～2）W/m，与超导电缆在 77 K 和空载下的热损耗相当。如日本住友电气等研制的 66 kV 三芯高温超导电缆的交流损耗在 77 K 下和通过 1 kA 时经测量约为 2 W/m，其在 77 K 和空载下超导电缆的热损耗约为 2.5 W/m。因此，应通过超导电缆的优化设计和改善加工工艺来降低超导电缆的交流损耗和其他热损耗，这对超导电缆的实用化有很大的意义。

5.4 高温超导电缆冷却系统

目前高温超导电缆普遍采用 Bi-2223 超导带材作为电缆的导体层。Bi-2223 的临界温度为约 110 K，因此高温超导电缆的运行温区应低于 110 K。低温技术为超导应用提供最基本的运行条件，是超导系统装置的一个重要且不可分割的部分。为了冷却 Bi-2223 超导带材，目前普遍采用液氮作为其冷却介质，因为氮在一个标准大气压下的沸点是 77 K，低于 Bi-2223 的临界温度，它液化技术成熟、价格低廉，同时由于氮是空气的主要成分，氮气的泄漏不会带来环境问题。

高温超导电缆的液氮冷却基本原理是利用过冷液氮的显热，将高温超导电缆产生的热量带到冷却装置，通过液氮冷却装置冷却后，再将过冷液氮送到高温超导电缆中去，形成液氮在闭合回路的循环过程。

为了适应高温超导电缆长距离和实用化的发展要求，通常采用过冷液氮循环迫流冷却方式。其制冷方法有各种不同的方式，如采用常压沸腾获取冷量（如浸泡冷却方式），抽空减压降温制冷方式，还有采用低温制冷机作为低温冷源，诸如小型 G-M 制冷机、斯特林制冷机、逆布雷顿循环制冷机。图 13.8-24 示出采用斯特林制冷机作低温冷源的高温超导电缆的过冷液氮循环迫流的冷却系统流程图。这种冷却系统的设备简单、成本较低、操作方便，并可以提供较大的制冷量，如在 70 K 下可提供数千瓦制冷功率。

5.5 高温超导电缆的应用

高温超导电缆具有电流密度高（比常规电缆约高两个数量级）和损耗低（包括冷却系统损耗，约小于常规电缆的 50%）的优点，因此它在电力应用领域有广泛应用前景。特别在以下几个方面，高温超导电缆具有比较明显的技术和经济的优势，很可能会在近期内获得实际应用。

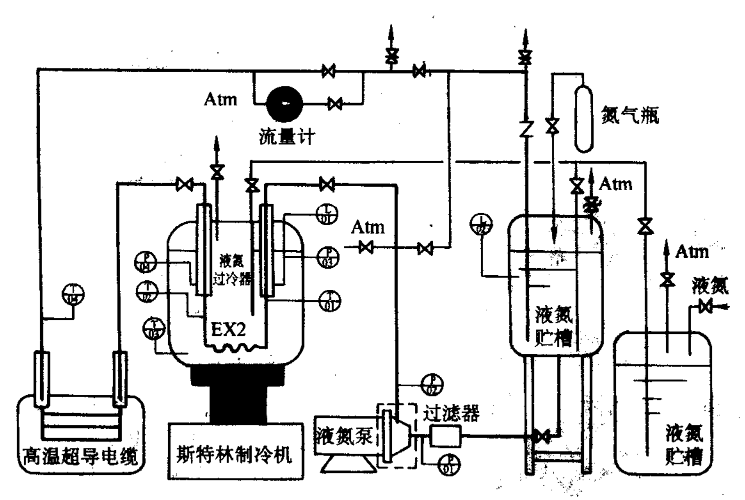


图 13.8-24 高温超导电缆的低温冷却系统



① 城市地下输电电缆。大城市一般建筑密集，高压输电线不可能深入到城市负荷中心，因此一般都要通过地下输电电缆来输送电能。随着城市不断发展和负荷增加，许多城市已有的地下输电电缆容量已达饱和，要增加输电功率，只有铺设新的地下输电电缆，但这又受到已有电缆沟容积的限制。要新建新的电缆沟不仅投资庞大，而且在某些城市几乎是不可能实现的。如果采用高温超导电缆替换原有的常规电缆，在现有城市地下电缆沟容积不变的情况下，即可将输电容量提高 3～5 倍，因而是解决提高城市输电功率的有效办法；

② 发电站和变电站的大电流母线。目前，发电站和变电站的大电流母线都采用常规导体做母排，由于电流大，因此焦耳热损耗很大。采用高温超导电缆做大电流母线，不仅可以大大减少损耗，而且还可降低母线占用空间；

③ 金属冶炼工业的大电流母线。冶炼工业一般耗电量都非常大，例如炼铝工业，一般都采用低压大直流电流供电，电源与电解槽之间距离不长，但由于电流大，如达几万甚至十几万安培，因此母排损耗非常大。高温超导直流电缆的电阻几乎为零，同时电流密度比常规电缆约大两个数量级，因此采用高温超导电缆可以大大降低电能损耗和节省厂房面积。

6 超导变压器

超导体在直流运行条件下电阻为零，没有焦耳损耗。但是在通过交流电流或者处于交变磁场中时，超导体中由于磁通钉扎将产生交流损耗；更确切地讲所产生的损耗是与频率成正比的随超导体线径单调增加的磁滞损耗。而实用低温超导材料一般是将超导体嵌入以正常金属如铜、铝等低电阻高热导材料的基体材料形成的复合材料中，因此在交流运行条件下或处于交变磁场中时，除了超导体的磁滞损耗外，由于在金属内和超导丝间产生感应电流，还会产生与频率的平方成正比的涡流损耗和耦合损耗。所以直到 20 世纪 60 年代多芯超导复合线材实现后，使超导体交流损耗极大地减小，低温超导体电力应用才引起了人们广泛的兴趣。由于变压器是静止电力设备，绕组采用超导绕组，铁心采用常规硅钢片且工作在室温，低温冷却问题相对容易解决，所以超导变压器是超导电力应用中倍受人们关注的领域。虽然超导绕组产生的交流损耗比常规铜绕组损耗低得多，但是超导体工作在液氦温度 4.2 K。在液氦温度消耗 1 W 的功率，相当于室温下消耗 500 W 的制冷功率，所以运行成本高且补偿不了交流损耗的热损耗，在经济上没有明显的优越性。直到 1980 年代以前，低温超导变压器的研究没有取得实质性进展。1980 年代初，法国首先研制出极细丝（丝径小于 1 μm）扭绞低温超导线并附以铜镍等高电阻值基体材料的复合实用超导线，使得交流损耗（磁滞损耗、涡流损耗和耦合损耗）大幅度降低。同时，随着低温技术的发展，制冷技术日臻完善，超导变压器才显露出其优越性，超导变压器的应用研究重新提到议事日程上来。

与常规变压器相比，超导变压器具有体积小、重量轻、效率高、能耗低、寿命长、单机容量大、过载能力强、无火灾隐患甚至具有一定的限流作用等优点，有助于提高电力系统效率、改善电力系统的稳定性。有关分析表明，MVA 级超导变压器的重量仅为常规变压器的 40% 以下。当变压器容量大于 300 kVA 时，超导变压器将显示出其优越性。

自 1980 年代末，以法国、日本为代表的国家相继开展了低温超导变压器的研究工作，先后研制成功容量 kVA 量级至 MVA 的低温超导变压器。变压器结构介于常规油式和干式变压器之间。图 13.8-25 和图 13.8-26 为其结构示意图：超导绕组置于低温介质非金属材料制成的杜瓦中，避免形成短路环，杜瓦为环形结构。中心留有铁芯穿过的室温孔。铁芯为常规硅钢片，工作在室温，低温介质起冷却和绝缘作用。

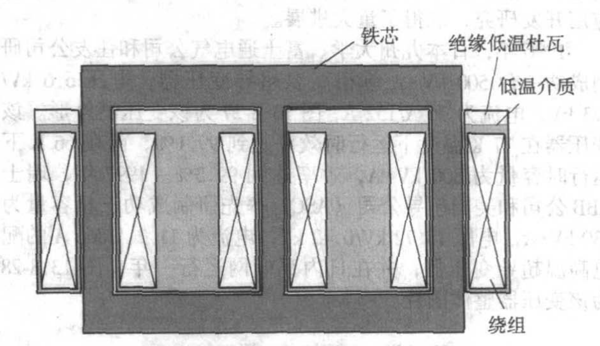


图 13.8-25　超导变压器结构示意图（Ⅰ）
所有绕组均放置在一台具有三个铁芯室温孔的低温绝缘杜瓦中，只需一台杜瓦

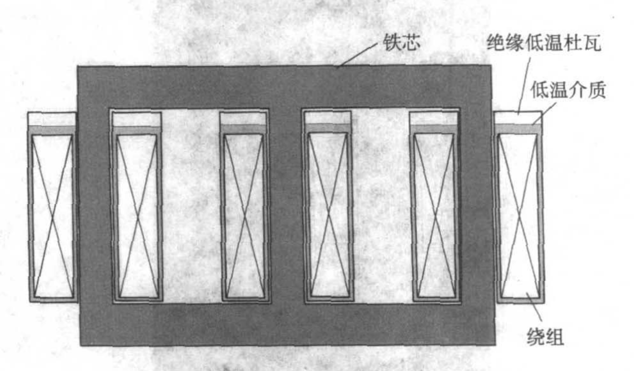


图 13.8-26　超导变压器结构示意图（Ⅱ）
每个绕组均各放置在具有一个铁芯室温孔的低温绝缘杜瓦中，共需三只杜瓦

1980 年代期间日本东芝公司研制成单相 500 kVA 低温超导变压器；此外日本九州大学和东芝公司合作研制出一台 1 000 kVA（1 MVA）、60 Hz，电压和电流变比分别为 3 300 V/220 V 和 303 A/4 545 A，铁芯磁密为 1 T 的超导变压器。由于所用交流超导线的退化现象比较严重，实际容量仅为 577 kVA。同期，法国研制出一台 220 kVA 的单相低温超导变压器，电压变比为 6 000 V/1 040 V，铁芯磁密为 1.8 T，总重大约 100 kg，仅为同容量常规变压器总重的十分之一。

1986 年底液氮温区高温超导体的发现，使人们对高温超导材料的电力应用产生了极大兴趣。近年来，高温超导材料研究取得了很大进展，第一代高温超导 Bi-2223/Ag 多芯带材已经商业化；第二代 YBCO 高温带材也已达到商业化生产水平，2005 年可以上市。第二代高温超导带材性能优于第一代高温超导带材，而未来成本将低于第一代高温超导带材，为高温超导变压器的应用提供了更坚实的物质基础。与低温超导材料不同，高温超导材料是氧化物陶瓷，且在液氮温区的热容比液氦温区高两个量级，因而高温超导材料在液氮温区运行有更大的稳定裕度。考虑到高温超导体的电磁特性，高温超导材料在 77 K 下具有强烈的各向异性，即在 77 K 液氮温区，高温超导材料在垂直场下临界电流衰减很快；而在液氦温区，在较高磁场下，其临界电流几乎不随磁场变化。目前高温超导材料公认的应用范围是低温下的高场应用，如超导磁体等和高温下的低场超导电力应用，如高温超导变压器、高温超导限流器及高温超导电缆等。此外，液氮的潜热为 160 kJ/L，液氦的潜热为 2.6 kJ/L，两者相差近 62 倍，且液氮的制冷费用比液氦低得多，相对于室温费用分别相当于约为 500∶1 和 20∶1。因此在相同运行情况下，运行在液氮温



区的高温超导材料交流损耗允许值比运行在液氮温区大20～30倍。所以，高温超导变压器的开发引起了人们极大的兴趣。目前，国际上很多国家相继开展了高温超导变压器的应用开发研究，取得了重大进展。

1996年，日本九州大学、富士通电气公司和住友公司研制成功一台500 kV·A单相高温超导变压器，电压6.6 kV/3.3 kV，电流为76 A/152 A，图13.8-27为该变压器外形。该变压器在77 K温度下运行时效率达到99.1%，而在66 K下运行时容量为800 kV·A，效率达到99.3%。1997年，瑞士ABB公司和美国超导公司（ASC）率先研制成功三相容量为630 kV·A，电压18.72 kV/0.42 kV，电流为11.2 A/866 A的配电高温超导变压器，并在日内瓦电网运行一年，图13.8-28为该变压器整体图片。

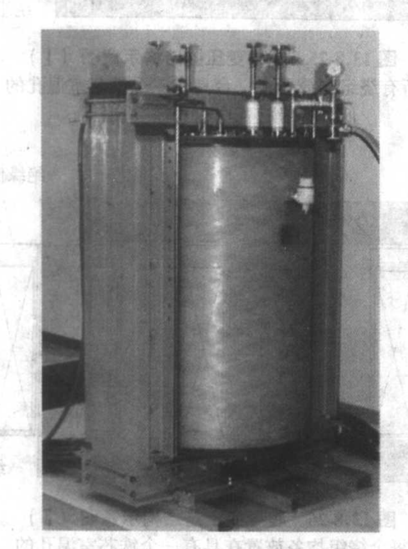


图13.8-27 日本九州大学与富士通电气公司和住友公司研制的500 kVA单相高温超导变压器

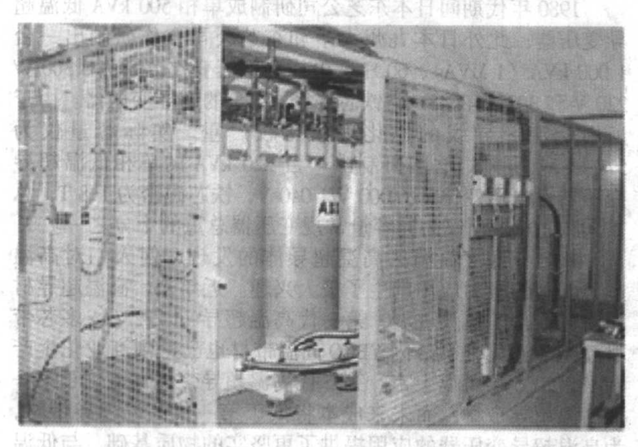


图13.8-28 瑞士ABB公司研制的630 kVA三相高温超导变压器

德国西门子公司自研制成功一台100 kVA、5.6 kV/1.1 kV的单相高温变压器后，继续开发电力机车上的高温超导变压器，并于2001年试制成功一台1 MVA、25 kV/1.4 kV的单相高温超导变压器（包括冷却系统），并在67 K，50 Hz及67 K，16.7 Hz下进行了负载损耗与空载损耗等常规电、热测试。图13.8-29为该变压器整体图片。比起常规的机车用变压器，高温超导变压器初始投资高70%～110%，但重量降低了50%，体积减小了40%，效率从90%～95%提高到99%，能量损耗只有常规机车用变压器的90%。美国电力公司、IGC和橡树岭国家实验室于1998年5月研制成功1 MVA、变比13.8 kV/6.9 kV单相高温超导变压器。IGC公司近期致力于三相高温超导变压器的研制，图13.8-30为其结构示意图。

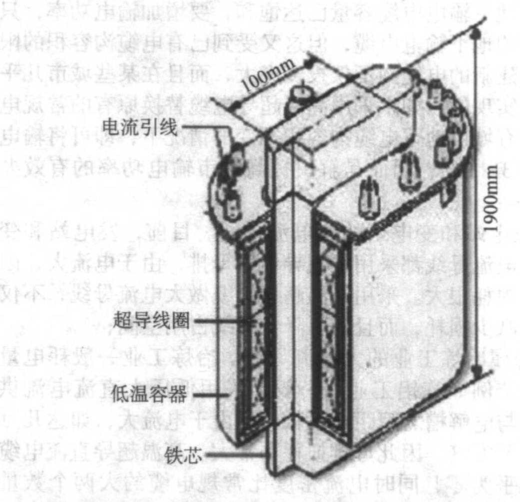


图13.8-29 德国西门子公司机车单相高温超导变压器

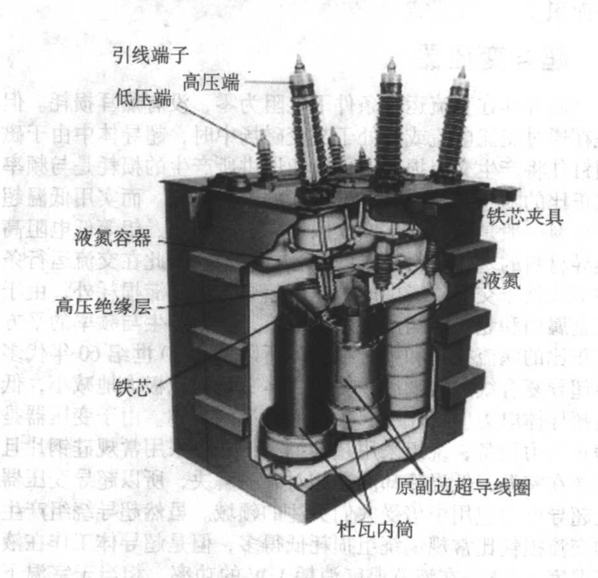


图13.8-30 美国IGC公司三相高温超导变压器

此外，英国的牛津超导仪器有限公司与法国的格勒诺布尔电气工程实验室根据欧共体的READY计划共同设计并优化了一台41 kVA，2.1 kV/0.4 kV的单相高温超导变压器。该变压器磁路采用冷铁芯结构，原边绕组采用第一代高温超导Bi-2223带材，而副边绕组采用60米长的第二代高温超导YBCO带材。

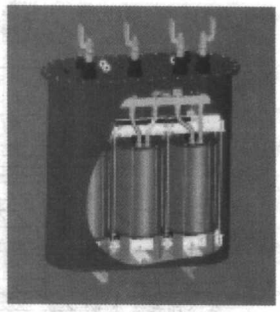
中国科学院与（新疆）特变电工合作，于2003年10月研制出容量为26 kVA三相高温超导变压器，电压400 V/16 V，电流37.5/938 A，如图13.8-31a)、b）所示。该变压器的容量不是最大，但副边电流是世界上最大的。电工所随后又于2004年8月完成了45 kVA（2 400 V/160 V，18.75 A/281.25 A）单相高温超导变压器的研制，并经过了国家变压器质量监督检测中心的试验，绕组损耗仅为8.6 W，其他指标满足常规变压器标准。该变压器实物如图13.8-32所示。

目前国内外高温超导变压器的最新进展。由于高温超导变压器具有体积小、能耗低、效率高、寿命长、单机容量大、过载能力强等优点，有助于提高电力系统效率、改善电力系统的稳定性，国际上很多国家相继开展了高温超导变压器的应用开发研究，取得了重大进展。美国电力公司、IGC





(a) 26kVA三相高温超导变压器照片



(b) 26kVA三相高温超导变压器结构示意图

图 13.8-31 26 kVA 三相高温超导变压器



图 13.8-32 45 kVA 单相高温超导变压器实物

超导材料公司、橡树岭国家实验室目前正在开发容量 5 MVA、变比25 kV/4.2 kV 的三相高温超导变压器样机。该变压器样机采用闭环冷却，具有过载能力强、效率高、体积小的优点，将在 Waukesha 初步挂网运行，在橡树岭国家实验室进行交流损耗和绝缘特性的测试，目前处于设计的第二阶段。

日本九州大学计划 2005 年初进行 3 MVA、22 kV/6.9 kV 的单相高温超导变压器的研制。韩国韩城国立大学和电工研究所正在开发研究 1 MVA 饼式－饼式线圈单相高温超导变压器，目前已完成设计工作，正在研制当中。

中国科学院电工研究所和特变电工股份有限公司联合开发容量为 630 kVA，电压 10.5 kV/0.4 kV，电流 35 A/910 A三相高温超导变压器。该变压器采用三相五柱式结构非晶合金铁芯，其主要参数如表 13.8-6 所示，结构如图 13.8-33 所示。该变压器已经投入配电网试验运行。

国际上几种典型的高温超导变压器的最新进展见表 13.8-7。

表 13.8-6 630 kVA 三相高温超导变压器主要参数

	原边绕组	副边绕组
容量/kVA	630	630
连接组别	Y	Yn0
额定电压/V	10 500	400
额定电流/A	34.641	909.326
匝数	262	10
层数	8	
平均半径/mm	428	498
绕组高度/mm	285	285
阻抗电压	2.47%	
磁通密度	1.1 T	
H_w/mm	740	
M_o/mm	690	

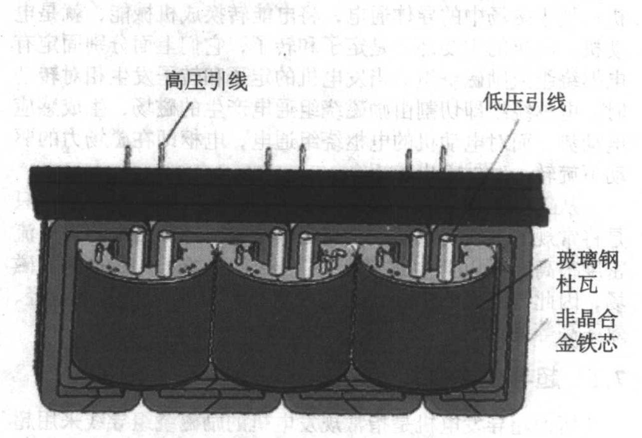


图 13.8-33 630 kVA 三相高温超导变压器结构示意图

表 13.8-7 国际上几种典型的高温超导变压器的最新进展

国家	参与单位	容量	相数	状况
美国	美国电力公司、IGC 超导材料公司、橡树岭国家实验室	5 MVA	3 相	研制中
日本	九州大学	3 MVA	单相	完成概念设计
德国	西门子公司	1 MVA	单相	试运行
英国	牛津超导仪器有限公司	41 kVA	单相	研制中
德国	西门子公司	1 MVA	单相	试运行
韩国	首尔国立大学和电工研究所	4 MVA	单相	研制中
中国	中国科学院电工所、特变电工股份有限公司	26 kVA	3 相	试验运行
		45 kVA	单相	完成试验
		630 kVA	3 相	组装、试验

超导材料成本高昂一直是超导变压器走向市场的最大障碍，在超导变压器中超导材料的成本要占到70%~80%。目前商业高温超导线多采用的是PIT工艺生产的Bi-系第一代超导带材，国际上正在开发采用喷涂工艺生产的第二代Y-系超导材料。与第一代带材相比，第二代带材在生产工艺方面要简单得多，可以生产任意长度，因此成本较低。在液氮温区，第二代带材的临界电流比第一代带材高出一个数量级以上，其电磁特性和机械特性比第一代带材好得多，成本却比第一代带材低很多，预测市场价为5 $/kAm。目前第二代带材的水平相当于第一代带材1990年代初的水平，预计2006~2007年实现产业化，高温超导应用研究的第二次浪潮即将来临。这将在提高超导材料的力学性能、热性能的同时，大大降低材料的成本，从而可以加快高温超导变压器从技术走向市场的步伐。

7 超导电机

电机虽然多种多样，名目繁多，但自19世纪60年代发明以来其工作原理并没有大的变化。经过不断完善和发展，使用传统材料和设计技术的常规电机其工作特性和输出效率已经接近所能达到的极限，要进一步改善电机性能难度变得越来越大，通常采用优化设计，从材料、冷却方式等方面入手局部改进。当1960年非理想第Ⅱ类超导带材研制成功并用于绕制磁体后，超导技术就立刻被引入电机领域。

电机满足机械和电磁能量转换的电磁感应定律：由原动机带动导体切割磁场，将机械能转换为电能，这就是发电机；处于磁场中的导体通电，将电能转换成机械能，就是电动机。电机的主要部分是定子和转子，它们上面分别固定有电枢绕组或励磁绕组。当发电机的定子和转子发生相对转动时，电枢绕组即切割由励磁绕组通电产生的磁场，生成感应电动势。而对电动机的电枢绕组通电，电枢即在磁场力的驱动下旋转，对外输出转矩。

从工作原理上来说，超导电机和常规电机没有差别，只是将常规的铜线绕组换成了超导体绕组。超导带材临界电流密度很高，可以产生远高于铁芯磁饱和场1.8 T的气隙磁场，因此与常规电机相比，超导电机具有尺寸小、重量轻、效率高等优点。

7.1 超导发电机

所谓超导发电机是指常规发电机的励磁绕组导线采用超导体或励磁绕组与电枢绕组均采用超导体的发电机，后者又称为全超导发电机。已研制成功的超导发电机大多为同步电机，因为其气隙均匀，可靠性高。

超导体在交变磁场中会产生交流损耗，可能危及超导体的稳定性，严重时导致失超。同步发电机中励磁绕组传输直流电流，电枢绕组承载交变电流，在稳定运行时电枢绕组的交流磁场和转子同步旋转，两者相对静止，对转子而言其背景磁场是直流磁场，因此仅在励磁绕组中使用超导材料的半超导发电机比全超导发电机要容易实现。到目前为止，大部分超导发电机属于这种类型。

7.1.1 基本结构

超导同步发电机典型结构如图13.8-34所示，励磁绕组部分充当转子。超导励磁绕组能产生极强的气隙磁场，使得在超导电机的定、转子绕组磁路中不需要、也不能够设置软铁磁路。同时，为承受大的电磁力，转子结构必须用非磁性高强度材料构成，并用液氦或液氮等进行低温冷却。为防止热辐射，转子多采用具有真空夹层的多层圆筒结构，转子内筒为冷却剂储槽，内筒外为超导绕组及其支撑、辐射热屏蔽筒及阻尼筒。

(1) 转子内筒

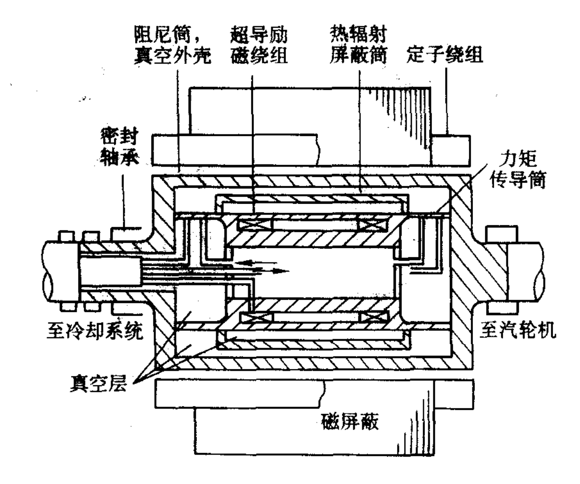


图13.8-34 超导发电机基本结构

超导绕组绕制在转子冷却剂内筒的外表面，在超导临界温度以下运行。其中，高温超导发电机可以采用液氮或温度在30 K左右的冷氦气冷却，冷却剂输送到转子内部冷却超导线圈，受热蒸发后通过回流通道排出，并和外部制冷机构成循环系统。

(2) 转子励磁绕组

常规发电机中导线发热限制了传输电流的大小，仅通过增加匝数很难产生较强的磁场，通常采用铁芯磁路增加气隙磁密。软磁材料的磁饱和强度约1.8 T，因此常规发电机中气隙磁密约为1.5 T左右。在低温（$T<T_c$）下，超导线材承载无阻的电流，临界电流密度高达10^4 A/cm^2，临界磁场大于10 T，所以使用超导绕组不仅可以省去铁芯，而且可运行在远大于铁芯饱和磁密的磁场中，设计值达到5~7 T。

(3) 热辐射屏蔽层和阻尼筒

超导绕组外筒为真空夹层，内设有热屏蔽筒（图13.8-35）。真空层抑制传导热，屏蔽筒减少辐射热，提高整体的冷却效率。屏蔽筒外部是阻尼筒，既具有常规发电机中阻尼绕组的功能——在电磁动态过程中抑制转子的非同期振荡，又具有缓和动态过程中定子的交流磁场对超导绕组的影响，提高超导稳定性的功能。同时，它也是维持超导低温环境的杜瓦的真空层外筒，处于常温状态。为了提高阻尼性能，可采用多重阻尼筒，越靠外层的阻尼筒对应时间常数越小的电磁振荡。热辐射屏蔽筒也可兼有阻尼作用。

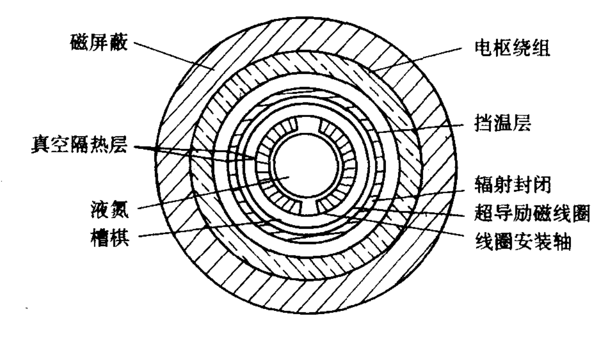


图13.8-35 超导发电机横截面图

(4) 力矩传导筒

常规发电机中，原动机通过主轴带动转子铁芯转动，转子上的绕组随转子一起运动，以切割磁力线产生感应电动势，在转矩传送的过程中不必考虑热量的传递。但是在超导发电机中，必须尽量抑制侵入超导低温环境的热量，所以不能用传热量大的实心主轴来传递转矩，而要采用可抑制热量传导、壁厚较薄（传热量和传热截面成正比）的空心多层筒



状的力矩传导筒。

(5) 定子电枢绕组和磁屏蔽

常规发电机中电枢绕组是嵌于铁芯中，铁芯除充当磁路外也是绕组的支撑。由于处于旋转磁场中，铁芯不仅要选用铁损低的取向硅钢片，而且要通过多层叠片等方式降低涡流损耗。超导发电机中电枢线圈仍采用常导体，但由于工作磁密高，需改用非磁性、高强度材料支撑绕组。

最后在电枢线圈外还加了一层铁磁材料的磁屏蔽，以防止磁场泄漏，同时构成电枢绕组主磁通回路。

7.1.2 基本特性

超导体的高载流能力决定了超导发电机的结构和特性：可以去除转子和定子绕组铁芯，运行在远高于铁芯饱和磁密的高磁场强度下，且没有铜损。与常规发电机相比较，超导发电机具有极大的优越性：

(1) 在相同的容量定额下，体积小、重量轻

发电机发电量的容量 P（kV·A）与发电机外形尺寸（D、L）关系如下：

$$P = K_0 D^2 LN$$

式中，K_0 为出力系数；为常数；$K_0 = CBAC$，其中 B 为磁通密度，AC 为安培导线匝数；D 为转子外径；L 为定子铁芯长度；N 为转速。

K_0 越大，意味着在同一额定指标下外形尺寸越小、重量越轻，或者同一外型尺寸时设备容量越大。由于超导发电机转子绕组无铁芯，不会出现磁饱和现象。超导导线的使用可以增大励磁线圈电流密度，提高磁密，无疑将有较大的出力系数。

发电机的能量密度近似与励磁磁场强度的平方成正比。如果超导发电机工作于5 T，常规发电机工作于2 T，则同容量绕组的安匝数与 $(5/2)^2$ 成反比，超导发电机的绕组安匝数只需常规发电机的1/6；即使考虑到超导体的截面积中含有冷却间隙，电流密度设计上也要为保证超导体稳定性而保留足够的裕度，但是超导体的通电电流密度仍高出铜导体2个数量级以上。因此，绕组结构将更加紧凑。超导发电机体积和重量仅是同容量常规发电机的30%～50%，轴的长度约缩短60%，这样不仅节省制造电机所用的原材料与能源，同时还可减小发电厂所需占地面积和空间从而节省投资，降低对运输和安装设备的要求。

(2) 效率高

转子绕组为超导体，电阻为零，不存在欧姆损耗；制冷机所需的功率与发电机出力相比只占很小的一部分（小于0.1%）；其他各类损耗情况如下：

① 定子铜损：超导发电机定子电枢绕组与常规发电机均采用水冷，两者电流密度相差无几。尽管超导电机缩短了轴的长度，却增加了端部所占比例，即便如此由于安匝数的减少超导发电机定子的铜损也将降低。

② 铁损：超导发电机内的铁损起源于磁屏蔽，磁屏蔽的磁密基本与常规发电机铁芯相同，故铁损与磁屏蔽重量呈正比减少，通常超导发电机铁损约为常规发电机的二分之一。

③ 风损：超导发电机体积小、重量轻，降低了转子风损及轴承上的机械损耗；另外还可以充分取用通风路径面积以减少通风阻力。与常规发电机相比风损约减少十分之一。

表13.8-8为使用超导励磁转子绕组的超导发电机和常规发电机损耗比较。总损耗可降低40%～50%。因此，发电机的效率可提高约0.5%～1.0%。

如果采用全超导发电机，则电枢绕组的铜损将进一步减少。高效带来一次能源资源的节省和对环境污染的减小。由于与出力无关的机械损耗和励磁损耗的大幅度减小，在低出力时仍可以获得较高的效率。

(3) 系统稳定性提高

超导发电机的同步电抗Xd可达到0.5 p.u以下，仅为常规发电机的1/5～1/2，根据“相角摆开超过90°时则为不稳定”的观点，超导发电机的稳定极限将大于发电机可能输出的极限。低阻抗特性将大幅度地提高系统稳定性，所需控制的励磁电流变化范围更小，降低了对电压调节器（AVR）和电力系统稳定器（PSS）控制特性要求；同步电抗下降使得系统内相位差减小，增大了发电机同步力矩。

此外，超导发电机由于定子线圈采用空隙下线结构，不会因端部发热而受到进相运行范围的限制，与常规发电机相比成倍地扩大了进相运行范围。

表13.8-8 超导发电机与常规发电机中的损耗明细

%

损耗明细	超导发电机	常规发电机
励磁绕组铜损	0.4	30
电枢绕组铜损	17	22.5
铁损	5	8.3
机械损耗	8	18.2
其他损耗	9	21
制冷机损耗	2	0
总损耗	41.4	100

(4) 出力范围增大

超导发电机的无功功率输出能力远大于常规发电机。发电机的可输出无功功率范围决定于内部电抗和励磁电流。常规发电机中由于常规导体载流能力和铁芯饱和发热问题，使得过励运行的功率因数不得小于一定值，约0.9。而在超导发电机中由于不存在铁芯饱和，只要励磁绕组有足够大的载流量，可以过励运行在功率因数为0的状态，即超导发电机具有非常优越的无功功率输出性能，可以作调相机使用。

(5) 绝缘设计要求降低

由于没有铁芯，绕组绝缘问题得到简化，很容易获得电枢线圈与大地电位电磁屏蔽间的绝缘距离，并可能实现机端的高电压，甚至可以取消发电机输出端升压变压器，直接和高压输电线路连接。

总之，超导发电机的结构与传统电机相比有着巨大的不同，它不仅能够增加发电效率，而且尺寸和重量减小，其极限容量可达8 000 MW，约为传统电机的5倍，并可以明显改善电力系统的动态稳定性，以上运行特性已在日本70 MW超导发电机的试验中得到验证。

当然，超导发电机的超导部分必须运行在低温，需要相应的高可靠性冷却系统。但是即使在液氦温区，制冷机系统消耗的功率也小于发电机容量的0.1%，而且随着临界温度的提高，运行于液氮温区的高温超导发电机所需的冷却系统费用将进一步减小。

7.1.3 发展与研究现状

第1台应用超导技术的发电机研制于1960年代，美国Avco-Everett Research Laboratory（AERL）研制成功一台8 kW的4极超导发电机。在这台发电机中，定子是励磁绕组，用NbZr超导线制成，转子为电枢绕组，使用普通铜导线。在此之后，在1970～1980年代，日本、美国、德国、法国、前苏联、印度等国家的研究单位都开展了超导发电机研究工作。1969年，由美国麻省理工大学（MIT）研制的45 kVA超导发电机成功地实现了超导励磁绕组的转子运行，是现代超导发电机基本结构的原型。

1987年，日本通产省研制的70 MW级的低温超导发电

机是目前世界上最为成功的超导发电机研制成果。它已于1999年通过77 kV/6.6 kV变压器与77 kV电网成功地并网运行，创造了单机最大出力79 MW及连续运行时间达1 500 h的超导发电机世界记录；并验证了作为调相机运行对稳定电压的效果，主机和辅机（制冷系统）的可靠性及对高次谐波的吸收效果。当电站负荷增加、电压变动时，超导发电机能提供无功功率实现电压稳定；在迟相8 MVar至进相35.5 MVar范围内，采用分路电抗器开闭时引起的6 kV或77 kV母线电压变动，超导发电机能提供无功功率使77 kV电压的变动复原；在夜间负荷突变，并引起电压速变情况下，超导发电机能提供无功功率，实现电压稳定；在超导发电机与变压器之间接入12 MVar电抗器进行模拟负荷试验时，验证了超导发电机能将原来的瞬时电压下降0.4%改善为0.2%；能稳定地向系统提供35 MVar无功功率。

表13.8-9是日本根据70 MW超导发电机研制经验进行的超导发电机与常规发电机的部分技术、经济参数比较。可以看出，超导发电机具有常规技术难以比拟的优越特性。

表13.8-9 超导和常规发电机的技术、经济参数比较

项　　目	与常规发电机相比
重量	0.53:1
电机制造过程消耗能量	0.7:1
同步电抗	(0.18～0.40)：1
极限送电容量（送200 km）	(1.19～1.31)：1
发电机运输、安装费用	(0.4～0.9)：1
设置空间	(0.76～0.84)：1
效率	提高0.5%

在全超导发电机方面，1989年法国开发出了世界上第一台全超导发电机，额定容量18.5 kVA，但输出电流仅28 A。1991年，日本佐贺大学和横滨大学分别开发出了19.6 kVA和30 kVA的更大输出电流的全超导发电机。

80年代以来高温超导材料的问世激励了全世界重新开发电力领域的超导应用的兴趣。在90年代，高温超导线材技术和大型块材技术基本形成，进入了实质性地开展高温超导发电机研究的阶段。高温超导材料对交流损耗有较大的容限，因为在交流瞬态过程中其允许温度变化的能力更大，而且对交流同步发电机和电动机考虑谐波影响时，其设计要求也易于满足。因此，与传统的低温超导材料相比，高温超导发电机不仅能够降低价格，而且可以简化设计，改善冷却系统以及提高可靠性。GE公司于1994年开始了100 MVA高温超导发电机的研究工作，采用IGC的Bi-2223高温超导线材。日本正在研制200 MW的高温超导发电机。

在我国，从1974年到1977年我国上海电器科学研究所在上海电机厂的协助下，成功地开发了400 kVA（最大容量428 kVA）超导同步发电机，并在短时间内投入电网作同步调相运行；接着试制了10 MVA左右的模型机，为了积累数据而进行长期运行。另外为了研究将来应用于船舶和轧钢厂的可能性，西安交大试制了作为雏型的17 kW四极直流电机。之后，我国超导发电机的研究长期处于停滞阶段。

7.2 超导电动机

与超导发电机的研制工作基本同步，世界各地也开展了超导电动机的研究工作。早期的工作目标是研制直流超导电动机，重点是用于船舶推进的直流单极电动机。事实上，虽说电动机种类多、应用范围广，但其体积经济效应较小，即使其体积、重量减小50%，由此而带来的经济效益远不如发电机体积减小所带来的降低发电厂成本的效益大。内部电抗的减小对电动机而言也远不像对发电机那样重要，电动机追求的主要是效率。低温超导电动机的液氦温区冷却系统影响了低温超导电动机的效率，因此早期工作除了直流单极电动机外，几乎没进行过其他项目的研究工作，而现在主要研究方向在高温超导电动机。

直流单极电动机具有电压低、电流大的特点。英国International Research and Development Company（IRD）于1966年试制了世界上第一台超导单极电动机模型试验机(37.3 kW)，其定子励磁绕组为超导绕组。之后，IRD又相继研制了2.4 MW和20 MW的试验机，后者还和一台1 MW的超导发电机进行了联合试验。IRD于1975年对用柴油机直接推动和用超导发电机、超导电动机电气推动的船舶推进系统进行了技术、经济参数比较。2 900×735.499 W（2 900马力）的柴油推进系统总重量为1 000 t，而使用超导电动机，推进系统仅重460 t（两者均包含柴油机），几何尺寸也将近减小一半。这对于空间和重量严重影响整体性能的船舶，尤其是对军舰、潜艇具有诱人的应用前景，这也是为什么船舶推进超导电动机受到极大关注的原因。1960年代中期，我国船舶工业总公司712研究所也研制了300 kW船用超导直流单极电动机试验机。

高温超导材料面世后，很快被应用于超导电机领域。美国电力科学研究院（EPRI）及Reliance Electric，Rockwell Automation等公司于1990年代初就开始致力于高温超导电动机的研究工作，先后试制了出力小于735.499 W（1马力）的直流电动机和几个马力的同步电动机。1996年2月，美国Reliance公司成功的试验了一台四极1 800 rpm的同步发电机，该电机采用高温超导绕组，在27 K温度下运转，连续输出功率150 kW。同年8月底，美国能源部扩展了Reliance公司的计划，开发了前期商品化的原型机——3.7 MW高温超导电动机。该交流超导电动机与可调速驱动组合，能匹配电动机各种转速以适应负荷变化的需要。电机运行在77 K时，制冷损耗对效率的影响约0.1%，净效率提高1.9%；运行在30 K时，净效率提高1.7%。这表明，对于大型的高温超导发电机和电动机，总的经济效益是非常可观的。

除了直流单极电动机、一般直流电动机以及同步电动机外，高温超导块材丰富的电磁特性还为提高常规磁阻电机的效率和运行特性提供了多种可能的途径：利用超导体抗磁性，将其以一定规律分布，可以加大主磁路磁阻的各向异性，提高磁阻电机的功率；同时还可以利用块材俘获磁通的特性，改善磁阻电机的动态特性。2004年我国研制出150 W高温超导磁阻电机，与常规电机相比同样体积下其输出功率提高了4～5倍；碳纤维强化为高温超导块材应用于MW级电机铺平了道路；而定子绕组超导化又将进一步提高电机功率密度。

7.3 关键技术问题

超导电机还处于研制阶段，许多关键技术问题有待解决：需开发高电流密度、低损耗、高稳定性的超导材料，掌握励磁线圈支架和固定方法，确保多层转子焊接部位结构的可靠性，构造常温阻尼器，探索内冷却技术，实现气隙、电枢结构最优化。

（1）超导材料

超导励磁绕组必须承受电磁动态过程中的交流磁场，而全超导电机中的电枢绕组必须稳定运行于交流磁场，一旦发生失超，将造成极大的经济损失和人身危险。因此，提高超导体稳定性仍是一大关键课题。如何增加超导体电流密度和容量、降低交流损耗、提高超导稳定性，特别是在动态过程



中的稳定性、降低成本等也是与材料相关的关键问题。

(2) 多层转子与超导绕组

超导电机绕组没有铁芯，导线直接承受电磁力的作用，必须采用与常规发电机不同的绕组支撑方法。转子支撑还必须承受低温、高速旋转等特殊条件，需较高的机械强度。而一般非铁磁性材料的机械强度低于铁磁材料，因此超导转子的支撑件需要采用特殊性能的合金。必须在绕组制造技术、绕组支撑方法、绕组的过渡状态冷却技术、低温绝缘技术、低磁性高强度结构材料制造和装配技术及振动特性等方面进一步加强研究。

(3) 冷却系统

总的来说冷却系统的投资费用较低且设计较为简单，然而一旦发生故障，损失将无法估量，必须致力于研究高可靠性、高效率的冷却系统，并涉及绕组、转子等具体部件的冷却技术；真空和冷却媒质的密封；侵入热的抑制，特别是转矩传导部分的热屏蔽；低温绝缘技术，包括大电流、高电压的电流引线；冷却系统的安全和可靠性；热阻尼器的屏蔽与制造技术等。

(4) 保护与检测

应在超导体和超导绕组特性的检测评价方法、超导体失超的检测和保护、发电机状态检测和评价手段等方面进行更深入的研究工作。

(5) 运行与维修

这方面的研究工作将包括发电机/电动机的启动和停止特性、发电机/电动机的长期特性、结合电力系统动态特性的自动控制策略、维修手段等。

7.4 展望

在相当长的时期内，世界各国进行了以超导电机的实用化为目标的研究开发工作。这表明超导技术在电力领域的应用具有诱人的前景和魅力，同时也意味着这项研究工作的艰巨性。虽然包括发电机和电动机的超导旋转电机的各类试验样机已经试制成功，但是要走向实际应用还有一段过程。要充分发挥超导技术的技术、经济优势，实用超导电机的容量还要增大，长期可靠性还要接受检验。但是超导电机的技术、效率和经济优势的巨大优越性已经显现出来，这对于当前需求紧张的电力领域具有很大的吸引力；另外热核反应堆、加速器、磁悬浮列车等其他领域内的超导技术的进步无不与提高超导电机技术有关，因此超导电机技术有着强大的驱动力和发展空间。我们相信，随着超导技术的进一步发展，超导电机的成本、技术参数以及可靠性都将得到进一步的改善。日本研制的70 MW超导发电机已经接近于实用化水平，据日本NEDO组织的调查研究报告预测超导发电机将在2010年至2020年达到实用化水平；到2030年，在日本引入的超导发电机容量可达80 000 MW，主要集中在火力和原子能发电站。

8 超导块材及其应用

8.1 高温超导块材及其制备研究

目前高温超导材料指的是：镧系（35 K）、钇系（92 K）、铋系（110 K）、铊系（125 K）和汞系（135 K）以及2001年1月发现的新型超导体二硼化镁（39 K），其中最有实用前途的是铋系（Bi-）、钇系（Y-）和二硼化镁（MgB_2）。自从高温超导材料发现以来，人们为开发它的实际应用进行了大量的研究工作。同时，人们也认识到实际应用要求材料在磁场下具有较高的临界电流密度 J_c。通常超导实用材料分为线、带材、块材及薄膜。超导块材按材料的转变温度可分为低温超导块材和高温超导块材。低温超导块材主要包括Nb-Ti、Nb_3Sn、Nb_3Ge；高温超导块材则主要有钇系、铋系和MgB_2。Nb_3Sn等传统低温超导块材主要见于早期的超导块材应用中，其主要优点是能够工作在很高的磁场下（高达20 T）。低温超导块材所要求的运行温度很低（Nb_3Sn的 T_c 为18 K，Nb_3Ge的 T_c 为23 K），制冷成本很高，同时Nb_3Sn等材料比较脆，力学性能很差，这些因素很大地限制了其进一步的应用。同低温超导体相比，高温超导材料具有明显的各向异性，在垂直和平行于铜氧结构层方向上物理性质差别很大。从物理性质上讲，高温超导体属于非理想的第Ⅱ类超导体，且具有更高的临界磁场和临界电流，因此是更接近于实用的超导材料，特别是在低温下的性能比传统的超导体高得多。磁悬浮力和冻结磁场是标志超导块材性能的重要参数，超导块材的实际应用也正是依赖材料的这两个性质才得以实现的。分析表明，磁浮力和冻结磁场与超导样品的 J_c 和畴的大小有关。

在各种高温超导体中，钇系和铋系性能相对优越，材料技术也相对成熟，广泛运用于块材的制备。在不考虑力学性能的前提下，块材的工程应用完全取决于 J_c，由于高温超导体较强的各向异性和极短的相干长度使得超导块材内部出现了弱连接，限制了 J_c 的提高，人们先后采用了多种办法来克服弱连接，提高电流密度。1998年S.Jin等人首先提出了熔融织构生长（MTG）工艺，在这方面取得了突破，随后发展成为液相处理法（LPP，美国Houston大学）、淬火熔融生长（QMG，日本ISTEC超导中心）和粉末熔化处理（PMP，中国西北有色金属研究院）等工艺来减小弱连接。用这些方法可以得到 J_c 值超过 10^4 A/cm^2（77 K、1 T）的超导块材。PMP工艺采用了211与$BaCuO_2$及CuO为初始粉末，在超导体中引入了弥散分布的细小211粒子，这种细小211粒子一方面提供了钉扎力，另一方面又抑制了微裂纹的产生。另外，在Y-123晶体中引入了高密度的层错和位错作为有效的磁通钉扎中心，使 J_c 值大幅度提高。PMP法制备的材料 J_c 达到 1.4×10^5 A/cm^2（77 K、1 T），处于国际领先水平。日本钢铁公司在1991年利用电炉部分熔化法制备出了 J_c 为 3.7×10^4 A/cm^2（77 K、1 T），直径45 mm、厚度为15 mm的YBCO块材；美国Houston大学在1993年制备出直径为23 mm、J_c 达到 8.5×10^4 A/cm^2（77 K、1 T）的YBCO单晶；其后不久美国波音公司成功制备出 $50\times50\times20$ mm^3 的块材；随后日本钢铁公司又制备出了直径80 mm的块材；西班牙巴塞罗那实验室制备出了截面积为15 mm^2，长度为120 mm的YBCO棒材。

近年来，用MTG工艺和顶部籽晶技术制备大尺寸大畴YBCO块材的工艺有了很大的发展，许多实验室已可以批量制备直径30 mm的大畴YBCO超导块，这大大推动了应用的研究，可以说，YBCO已成为主要的块材。同时，人们正在研究用Gd，Sm，Nd等替代Y。我国在高温超导YBCO单畴块材制备工艺上有知识产权，与国际先进水平的差距较小。西北有色金属研究院、北京有色金属研究总院、中国科学院物理研究所相继在2003年前后制备出了直径20 mm的GdBCO单畴块材样品，磁悬浮力性能均在10 N/cm^{2}以上。北京有色金属研究总院制成了直径50 mm，冻结场7 T（4.2 K），磁悬浮力16 N/cm^{2}的钇系块材。2000年12月，国产的340余块钇系块材用于世界首辆载人高温超导磁悬浮实验车系统。从2000年到现在，北京有色金属研究总院已经制备出直径30 mm的YBCO单畴晶体1 200多块，并且从2002年开始已经可以小批量生产直径40 mm和直径50 mm的YBCO块材，批量化生产的工艺正在研究当中。

MgB_2是2001年才发现的新超导材料，但是其一经发现就在世界范围内引起了轰动，MgB_2的原料来源丰富、易于

加工、生产成本较之其他材料来说要低很多。MgB_2 的临界转变温度达 40 K，并且受晶粒弱连接的影响很小。MgB_2 的制备可以采用和高温超导块材制备相类似的办法，一般是将高纯度的 Mg 粉和 B 粉按 1:2 左右的比例混合压片后，在一定温度下（如 1 000℃），在保护气氛中（如氩气）烧结一定的时间（如 1～4 h）后，即可得到 MgB_2 晶体。最近，日本东京大学采用 Na_2CO_3 掺杂 MgB_2 块材，在 20 K 下临界电流密度达到 3.8×10^5 A/cm^2，不可逆场接近 6 T。

超导块材较之于常规电工材料的优点除了损耗极小之外，还在于经过磁化以后可以俘获磁通，即在这种超导块材上加强磁场，当去除外磁场后，将成为强磁体。数据显示在 77 K 下，单块直径 50 mm 左右的 YBCO 超导块的俘获磁场超过了 1 T；Weinstein 研究小组通过中子辐照在 77 K 下直径为 45 mm 的块材表面获得 2.25 T 的磁场；美国 Houston 大学制造的多块 YBCO 组合磁体能捕获 3.1 T（77 K），在 42 K 下可以达到 10.1 T。2002 年，ISTEC 利用 GdBCO 超导块材可以俘获 4.3 T 的磁场（直径 65 mm，77 K），为 YBCO 的 3 倍多。研究表明，通过中子辐射，单块 YBCO（直径 50 mm 左右）块材在 54 K 下的俘获场高达 8.34 T。同样通过中子辐照，在 29 K 时，超导块材的俘获磁场可以达到 17 T，这远远高于常规的永磁体。该材料可广泛使用于飞轮、磁分离、发动机等用途。超导块材开发中的难点是临界电流密度和块材的尺寸。为了提高材料的机械强度，ISTEC 新开发出了环氧系树脂浸渍法。即利用块材超导体表面存在的裂缝等缺陷向块材内部浸渍环氧树脂，结果使块材的弯曲破坏强度超过了实用化要求的 100 MPa。环氧树脂浸渍 YBCO 超导块俘获磁场在 30 K 下已达到 15 T。可以说，超导块材的性能已达到实用的水平，使飞轮储能系统和高效磁分离系统达到了实用化阶段，后者可用于水净化系统中，不难预测超导块材还将应用于其他方面。

8.2 高温超导块材的应用

超导块材是最早被研究的超导材料，也是超导材料在工业应用中的一个重要部分。这些应用体现在多个方面，包括磁悬浮列车、飞轮储能系统、超导轴承、超导电机、超导永磁体、水处理中的磁分离技术、电流引线等。

8.2.1 超导磁悬浮列车

超导磁悬浮车是超导块材在工业界一个最直接的应用。2001 年中国成都西南交大的高温超导磁悬浮列车研制成功。该列车轨道长 12 m，小车厢可乘座 5 人，这也是世界上第一辆高温超导磁悬浮实验列车。目前，超导磁悬浮列车技术问题较多，REBCO 的超导块材成本高，需要作进一步的探讨与解决。巴西里约热内卢研制了 7 m 长不可乘人的磁悬浮列车模型，日本日钢目前正在利用直径 100 mm 的 YBCO 大型块材拼成列车底盘做磁悬浮列车模型。

8.2.2 飞轮储能系统

在诸种储能方式（化学储能、热储能、电磁储能和机械储能）中，以飞轮动能的机械能储存方式最为简单，并可达到相当高的储能密度。但由于来自轴承的摩擦损耗，至今飞轮系统仅用作短时储能，如负载的均衡化或满足负载高峰时的需求。利用高温超导特有的自稳定磁悬浮特性，可以制成非接触的磁性轴承，使储能飞轮的效率提高到有经济意义的水平，引起各国的广泛注意。以美国波音公司为主要代表，其飞轮储能系统为 10 kWh，并将建 100 kWh 飞轮储能系统。ISTEC 研制了 10 kW，15 000 r/min，403 kg 的飞轮储能系统。日本还研制了转子 37 kg，3 000 r/min，0.5 kWh 的飞轮储能系统，已运行 1 100 h，在 2004 年将建一中型（直径 1 000 mm，1 7200 r/min，10 kWh）飞轮储能系统。德国已研制出 10 kW，3 000 r/min 和 8.5 kW，1 500 r/min 的飞轮储能系统。

8.2.3 超导电机

利用高温超导块材的电磁特性可以制作磁滞电动机、磁阻电动机、永磁电动机、直线电机等。

高温超导磁滞电动机研究现状：在 1999 年到 2001 年，由莫斯科国家航空研究所（MAI）和德国一家研究所（IPHT）联合开发了一系列的高温超导磁滞电动机，额定功率从 1 kW（50 Hz）到 4 kW（400 Hz）。转子由高温超导块材 YBCO 加工而成的圆柱形单元构成，既可以是完整的圆柱体又可以由弧形超导块的单元粘合而成。这种由高温超导材料组成的磁滞电机在液氮温度下的输出功率是常规磁滞电机的 3～5 倍。

高温超导磁阻电动机的现状：以上两家研究所联合开发了一系列的迭片式高温超导磁阻电动机，输出功率分别为 500 W，2 kW，5.5 kW和 9 kW。这种超导电机的输出功率可以达到常规电机的 3～5 倍，功率因数高达 0.7～0.8。

超导永磁电机的现状：1992 年美国 Argonne 国家实验室首次采用高温超导磁悬浮轴承制作出 10，000 r/min 高速电机；1994 年 Houston 大学与 Emerson 电气公司合作开发了 YBCO 准永磁体组成的示范电机，转速为2 265 r/min时输出功率 100 W，两年后德国 Dresden 又成功地制造出 2 000 r/min，300W 的高温超导永磁电机。近三年来 Kyushu 大学研制成功了 400 r/min 步进电机，旋转时轴向偏差小于 0.4 mm；Iwate 技术促进会已经完成了超导永磁发电机，G－M 制冷机制冷，运行在 35 K。

中国科学院电工研究所、上海发电设备成套设计研究所和北京有色金属研究总院合作研制成功小型二极高温超导电动机。该电机是依据钇系高温超导块材的尺寸和性能设计制作而成。与传统永磁电机相比，在同样体积的条件下输出功率可以提高 3～5 倍，在液氢燃料输送泵、超导陀螺仪以及相关微机械系统领域中具有广泛的应用前景。

8.2.4 超导磁浮轴承

一些工业应用（离心机、航空陀螺仪、飞轮储能系统）需要实现每分钟数万转甚至达数十万转的稳定旋转，这就要求使用摩擦系数接近于零的超高速轴承，这些要求导致了磁浮轴承的发展。传统的有源磁浮轴承要保持转子在合适的位置，需要由响应极快的伺服系统支持的电磁铁系统相配合，其主要的缺点是结构复杂，运行不可靠，并且需要连续的能量供给，效率不够高。超导磁浮轴承是利用超导体的抗磁性提供一个静态悬浮力，利用钉扎性提供一个稳定力，从而实现自稳定的磁悬浮。与电磁轴承相比，超导轴承是无源的，可以实现自稳定运行，无需繁多的控制系统，其最低的摩擦系数已降到 1.6×10^{-7}。超导磁浮装置已应用于超净间的硅片输运，其优点是输运过程中无接触，因此没有摩擦和损耗。

休斯顿大学和美国航天总署已设计出使用超导轴承的太空望远镜，这种轴承可以避免润滑油的低温凝固问题。利用超导磁浮轴承摩擦系数低的优点设计制作超导飞轮储能系统的工作已受到研究小组的重视。储能为 2 kWh，转速为 2 000 rpm的样机已制备成功，并希望以后将容量扩大到 1～5 MWh的规模。另外，中科院电工所和北京有色金属研究总院合作也成功研制了超导立式磁浮轴承。

8.2.5 超导永磁体

高温超导体具有的强磁通钉扎中心、较高的磁通跳跃场和较高的磁能积等重要特性构成了用它制作强场永磁体的物理基础。用高温超导块材制成的超导永磁体优点在于：体积小、重量轻、结构简单、投资省；除了励磁和制冷外，无需其它能量消耗，运行费用低；可以根据具体需求随时改变场型，并具有很高的外场再现性。

8.2.6　水处理中的磁分离技术

水处理过程中采用磁分离的方法简单易行、效率高、污染少。磁分离器所用的磁体有传统磁体和超导磁体，传统磁体磁感应强度一般不超过1 T，而超导磁体的磁场强、作用距离大、耗能低，使其在磁分离器中的应用得到广泛重视。尤其是高温超导磁分离器磁体，更以其工作温度高、系统稳定等特点，越来越受到关注。利用高温超导磁分离进行污水处理是钇系超导块材的最新应用。日本ISTEC利用YBCO超导块材产生的强磁场（2~3 T）对污水进行处理，取得显著的效果。可见对今后治理水环境具有重要意义。

8.2.7　电流引线

目前用作电流引线的材料主要有Bi-2212和Bi-2223的棒、管和带材，以及熔化法YBCO棒材。根据应用的环境不同，引线的临界电流在1 000~5 000 A之间。目前铋系电流引线已成功地用于微型制冷机冷却的NbTi及Nb_3Sn磁体系统，第一次实现了不需用液氦的超导磁体应用。目前，中科院等离子所也成功研制了20 kA高温超导电流引线。高温超导电流引线在70 K液氮中通过了20 kA电流，从而使我国在研发高温超导电流引线方面跨越到国际前沿水平。

另外，大畴YBCO超导块材在77 K温度和1 T外场下每cm^2面积可以通过6 000 A大电流，可以作为特殊场合下的大电流引线得到应用。如日本古河电气公司最近开发出了钇系超导电流引线，电流容量达到20 kA，创世界之最。它可使用在电力储存能力为100 kWh的超导电力储存系统（SMES）中。SMES中由于电流的输出、输入，必须有连接室温的电源装置与液氦温度的超导绕组的电流引线。用超导材料制作引线，没有因电阻引起的热损失；同时，由于超导材料电流密度为铜的数千倍，可减少引线截面积，抑制热量侵入。如并联24个电流引线元件，可确保获得20 kA的容量。而冷却所需的电力费用仅为铜引线的1/3。

9　超导电力技术应用前景

随着经济和社会的发展，人们对电能的需求量日益增长，对电能质量的要求越来越高。由于常规电力设备和电力系统存在着一些自身的缺陷，严重地阻碍了电力系统的发展，传统电力技术已经越来越难以适应社会发展的需要。首先，随着电网容量的增加和规模的不断扩大，电力系统的短路容量越来越大，短路电流的限制问题已经成为现代电力系统的一个突出问题，而常规电力系统仍缺乏主动有效的限流技术。其次，常规电力系统缺乏快速功率补偿系统，使得电力系统的功率只能维持基本的、相对的平衡，因此一旦电力系统发生扰动，特别是较大的扰动，可能导致严重的功率失衡，从而引起系统崩溃并对电力系统产生破坏性的危害。第三，常规电力系统的效率受到铜、铝等基本导电材料的限制，要进一步提高难度很大。第四，常规电气设备占地面积大，而人口密集的大中城市正是负荷中心，土地紧缺和电网建设占地的矛盾日益突出。第五，可再生能源将日益增长，但是可再生能源容易受到气候条件的影响，要使这种能源得到充分有效的利用，必须采用新的技术措施改善其品质并使其能更为有效地与大电网联结。

采用超导电力科学技术，不仅可以大大提高单机容量和电网的输送容量，并大大降低电网的损耗，而且还可以明显改善电能的质量、提高电力系统运行的稳定性和可靠性、降低电压等级、提高电网的安全性、降低电网的占地面积、造价及电网的改造成本，并为电网向超大规模方向发展提供技术基础。不仅如此，通过大容量的超导输电系统，可将排污的发电厂建在煤矿和油田附近，或将核电站建在比较偏远的地区，从而改善人类生存环境的质量。通过超导储能，还可大大改善可再生能源的电能质量，并使其与大电网有效地联结。正因为如此，美国能源部认为，超导电力科学技术是21世纪电力工业惟一的高技术储备，发展超导电力科学技术是检验美国将科学发现转化为应用技术的能力的重大实践。日本新能源开发机构（NEDO）认为，发展超导电力科学技术是在21世纪的国际高技术竞争中保持尖端优势的关键。根据国际超导工业峰会的预测，高温超导电力技术将在2010~2015年左右的时间内达到实用化的水平，并形成具有一定规模的产业；到2010年，全球超导电力技术产业的产值将达到75亿美元，2020年，将达到750亿美元以上。

超导磁体由于其具有能耗低、体积小、重量轻等优点，已经展现了极大的优势，其应用日益广泛。随着超导磁体技术的不断进步，基于强磁场磁体系统的“强磁场科学”已经成为一门新的学科。“强磁场科学”的发展，为超导磁体科学技术带来新的发展机遇，也对超导磁体科学技术提出了新的挑战。

超导磁体科学技术的发展是以超导强磁场技术应用研究为出发点。材料科学、工业技术、生物医学技术的发展需要极高的磁场来研究物质和生命的基本特性和实现特殊的功能，从而揭示物质结构的本质和生命规律。超导磁体科学技术主要利用超导体研究强磁场的产生和获得，是开展强磁场下科学研究的先决条件，而且随着磁场的提高将有可能产生新的科学机遇和开拓新的前沿领域。强磁场下物质性质和过程机制的研究是当代十分活跃和富有成果的研究领域，所涉及的学科十分广泛，而且随着磁场强度的提高和复杂位形磁场的获得，将会产生新的前沿性课题，对科学的发展和新技术、新材料的开发和应用具有重要的意义。强磁场的价值在于它对基本物理学发展有重要贡献。超导磁体技术的发展是为了满足科学技术快速发展的需求，特别是发展特殊位形磁场的产生及其相关技术，以开拓新的前沿研究领域和提供更多的科学机遇，并逐步开展强磁场技术的工业应用研究；发展特种超导强磁场设备来满足强磁场和物质的相互作用、中等规模磁场的工业应用、强磁场下的材料加工和改性、生物、医学效应等研究需求；发展轻量化的特殊冷却的高场超导磁体系统以满足军工应用需求等。

编写：肖立业　（中国科学院电工研究所）
林良真　（中国科学院电工研究所）
王秋良　（中国科学院电工研究所）
赵彩宏　（中国科学院电工研究所）
林玉宝　（中国科学院电工研究所）
李来风（中国科学院理化技术研究所）
王银顺　（中国科学院电工研究所）
丘　明　（中国科学院电工研究所）
马衍伟　（中国科学院电工研究所）
李晓航　（中国科学院电工研究所）



参考文献

1 Edited by C.P.Poole. Handbook of Superconductivity. Academic Press. A Harcourt Science and Technology Company, 2000

2 Handbook of Applied Superconductivity. Edited by Bernd Seeber. IoP (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1998

3 B.ten Haken, A.Godeke and H.H.J.ten Kate. Proc. MT - 15 Edited by L.Liangzhen et.al., p.985, 1998

4 Cristina Buzea and Tsutomu Yamashita. Review of the superconducting properties of MgB_2. Supercond. Sci. Technol. Vol. 14 R115 - R146, 2001

5 Yao X, Mizukoshi T, Egami M, Zama H, Nakamura M and Shiohara Y. Japan. J. Appl. Phys., 1996 35: 2126

6 周午纵，梁维耀主编．高温超导基础研究．上海：上海科学技术出版社，1999

7 T.Ishiguro, K.Yamaji, G.Saito. Organic Superconductors. Second Edition. Spriger-Verlag, Berlin Heisenberg, 1998

8 M.Smith, A.Manthiram, J.Zhou, J.B.Goodenough & J.T.-Markert, *Nature*351, 549 (1991)

9 David P.Norton, Amit Goyal, John D. Budai, David K. Christen, Donald M. Kroeger, Eliot D.Specht, Qing He, Bernd Saffian. M.Paranthaman, Charles E.Klabunde, Dominic F, Lee, Brian C.Sales and Fred A.List, Science 274, 755 (1996)

10 U Schmatz, C Dubourdieu, O Lebedev, G Delabouglise, FR Weiss and JP Senateur. Journal of Low Temperature Physics 105, 1301 (1996)

11 T Kitamura, STaniguchi, I Hirabayashi, S Tanaka, Y Sugawara and Y Ikuhara. IEEE Transactions on Applied Superconductivity 7, 1392 (1997)

12 A.Schmehl, B.Goetz, R.R.Schulz.C.W.Schneider, H. Bielefeldt H. Hilgenkamp and J. Mannhart, Europhys. Lett. 47, 110 (1999)

13 B Dam, JM Huijbregtse, FC Klaassen, RCF vanderGeest, G Doornbos, JH Rector, AM Testa, S Freisem, JC Martinez, B StaublePumpin and R Griessen. Nature 399, 439 (1999)

14 JG Wen, T Usagawa, H Zama, Y Enomoto, T Morishita and N Koshizuka. Applied Superconductivity 6, 199 (1998)

15 KI Gnanasekar, M Sharon, R Pinto, SP Pai, MSR Rao, PR Apte, AS Tamhane, SC Purandare, LC Gupta and R Vijayaraghavan, Journal of Applied Physics 79, 1082 (1996)

16 Shingo Nagata, Naoki Wakiya, Yoshio Masuda, Seiji Adachi, Keiichi Tanabe, Osamu Sakurai, Hiroshi Funakubo, Kazuo Shinozaki and Nobuyasu Mizutani. Thin Solid Films 334, 87 (1998)

17 A.Daridon, H.Siegenthaler, F.Arrouy, E.J.Williams, E.Machlerand J. - P.Locquet. Journal of Alloys and Compounds 251, 118 (1997)

18 C.Q.Jin, High Pressure Research 24, 339 (2004)

19 G. Samadi - Hosseinali, W.Straif, B.Starchl, K.Kundzins, H.W. Weber, S.L.Yan, M. Manzel, E. Stangl, S. Proyer, D. Bauerle and E. Mezzetti. Physica C 268, 307 (1996)

20 Z.W.Dong, R. Ramesh, T. Venkatesan, Mark Johnson, Z. Y. Chen, S. P. Pai, V. Talyansky, R. P. Sharma, R. Shreekala, C. J. Lobb, R. L. Greene. Appl. Phys. Lett. 71, 1718 (1997)

21 V. A. Vasko, V. A. Larkin, P. A. Kraus, K. R. Nikolaev, D. E. Grupp, C. A. Nodman, A. M. Goldman. Phys. Rev. Lett. 78, 1134 (1997)

22 E.Maiser, P.Fournier, J. - L.Peng, F.M.Araujo - Moreira, T.Venkatesan, R.L.Greene and G.Czjzek. Physica C 297 15 (1998)

23 A.Sawa, M.Kawasaki, H.Takagi and Y.Tokura. Phys. Rev. B66, 014531(2002)

24 L.Zhao, H.Wu, J.Miao, H.Yang, F.C.Zhang, X.G.Qiu and B.R.Zhao. Supercond. Sci. Technol. 17, 1361 (2004)

25 J. Clarke, A.I. Braginski. the SQUID Handbook, Vol. 1, Wiley - Vch Verlag Gmbh, Co. Kgaa, Weinheim, 2004

26 *SQUID sensors: fundamentals, fabrication and applications*, ed: H.Weinstock, Nato ASI series E: Appl. Sci. 329, Amsterdam,: Kliuwer Academic Publishers, 1996

27 *Handbook of superconducting materials*, eds: D.A. Cardwell and D.S. Ginley, London: IOP Publish Ltd, 2003

28 M Karppinen, H.Yamauchi, Materials Science & Engineering: R: Reports 26, 51 (1999)

29 G. Gao, K.Likharev et al., in *Proc. 6th Symp. Frontiers of Massively Parallel Computations* Los Almos CA: IEEE Comp. Soc. Press, p 98, 1996

30 M. A. Hein, High - Temperature - Superconductor Thin Films at Microwave Frequencies, Berlin: Springer, 1999

31 M.J.Lancaster, Passive microwave devices applications of high temperature superconductors, Cambridge: Cambridge University Press, 1997

32 （美）沈致远著．高温超导微波电路．盛克敏，王素玉译．北京：国防工业出版社，2000

33 H.T.Su, Y.Wang, F.Huang, M.J.Lancaster, IEEE Trans. MTT, 52, 2482, 2004

34 Hong Li, Tiefeng Shi, and Aisheng He et al., IEICE Trans. Electron. E85 - C, 700, 2002

35 J.S.Hong, M.J.Lancaster, D.Jedamzik and R.B.Greed, IEEE Trans. MTT, 47, 1656, 1999

36 John Gallop, Handbook of Superconducting Materials (D.A.-Cardwell and D. S.Ginley eds), London: IOP Publishing Ltd, 1711, 2000

37 林良真．超导电性及应用．北京：北京工业大学出版社，1998

38 H.Hilgenkamp, J.Mannhart, Grain boundaries in high - Tc superconductors, Reviews of Modern Physics, 2002, 74: 485

39 L.J. Masur, D. Buczek, E. Harley, T.Kodenkandath, X. Li, J. Lynch, N. Nguyen, M.Rupich, U. Schoop, J. Scudiere, E. iegal, Thieme, D. Verebelyi, W. Zhang, and J. Kellers, Physica C 392 (2003) p. 989.

40 K. Hasegawa, K. Fujino, H. Mukai, M. Konishi, K. Hayashi, K. Sato, S. Honjo, Y.Sato, H.Ishii, and Y.Iwata, *Appl. Supercond*. 4 (1996) p.487

41 B. Ma, R.E. Koritala, B.L. Fisher, K.K. Uperty, R. Baurceanu, S.E. Dorris, D.J. Miller, P. Berghuis, K.E. Gray, and U. Balachandran, *Physica* C 403 (2004) p. 183

42 W.Prusseit, R.Nemetschek, R.Semerad, K. Numssen, R.Metzger, C.Hoffmann, A.Lumkemann, M.Bauer, and



H. Kinder, *Physica C* 392 (2003) p. 801.

43 I. Kim, P.N. Barnes, A. Goyal, S.A. Barnett, R. Biggers, G. Kozlowski, C. Varanasi, I. Maartens, R. Nekkanti, T. Peterson, T. Haughan, and S. Sambasivan, *Physica* C 377 (2002) p. 227

44 C. Cantoni, D.K. Christen, M. Varela, J.R. Thompson, S.J. Pennycook, E.D. Specht, and A. Goyal, *J. Mater. Res*. 18 (2003) p.2387

45 M.P. Paranthaman, T. Aytug, H.Y. Zhai, H.M. Christen, D.K. Christen, A. Goyal, L. Heatherly, and D.M. Kroeger, *Ceramic Trans*. 149 (2004) p. 33

46 M. Paranthaman, A. Goyal, D.M. Kroeger, and F.A. List III, U.S. Patent Nos. 6, 261, 704 (July 17, 2001) and 6, 468, 591 (October 22, 2002)

47 M. Paranthaman, S.S. Shoup, D.B. Beach, R.K. Williams, and E.D. Specht, *Mater. Res. Bull*. 32 (1997) p. 1697

48 K. Matsumoto, A. Takechi, T. Ono, I. Hirabayashi, and K. Osamura, *Physica C* 392 (2003) p. 830

49 K. Matsumoto, S.B. Kim, J.G. Wen, I. Hirabayashi, T. Watanabe, N. Uno, and M. Ikeda, *IEEE Trans. Appl. Supercond*. 9 (1999) p.1539

50 J.W. Sun, H.S. Kim, B.K. Ji, H.W. Park, G.W. Hong, C.H. Jung, S.D. Park, B.H. Jun, and C.J. Kim, *IEEE Trans. Appl. Supercond*. 13 (2003) p.2539

51 M. Paranthaman, A. Goyal, D.P. Norton, F.A. List, E.D. Specht, D.K. Christen, D.M. Kroeger, J.D. Budai, Q. He, B. Saffian, D.F. Lee, and P.M. Martin, in *Proc. 9th Intl. Symp. On Superconductivity: Advances in Superconductivity IX (ISS' 96)*, Vol. 2, edited by S. Nakajima and M. Murakami (Springer – Verlag, Tokyo, 1996) p. 669

52 M. Paranthaman, A. Goyal, F.A. List, E.D. Specht, D.F. Lee, P.M. Martin, Q. He, D.K. Christen, D.P. Norton, J.D. Budai, and D.M. Kroeger, *Physica C* 275 (1997) p. 266

53 Q. He, D.K. Christen, J.D. Budai, E.D. Specht, D.F. Lee, A. Goyal, D.P. Norton, M. Paranthaman, F.A. List, and D.M. Kroeger, *Physica C* 275 (1997) p.155

54 T. Aytug, J.Z. Wu, C. Cantoni, D.T. Verebelyi, E.D. Specht, M. Paranthaman, D.P. Norton, D.K. Christen, R.E. Ericson, and C.L. Thomas, *Appl. Phys. Lett*. 76 (2000) p.760

55 M.P. Paranthaman, T. Aytug, H.Y. Zhai, S. Sathyamurthy, H.M. Christen, P.M. Martin, D.K. Christen, R.E. Ericson, and C.L. Thomas, in *Materials for High – Temperature Superconductor Technologies*, edited by M.P. Paranthaman, M.W. Rupich, K. Salama, J. Mannhart, and T. Hasegawa (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 689, Warrendale, PA, 2002) p.323

56 T. Aytug, M. Paranthaman, B.W. Kang, S. Sathyamurthy, A. Goyal, and D.K. Christen, *Appl. Phys*. Lett. 79 (2001) p.2205

57 T. Aytug, A. Goyal, N. Rutter, M. Paranthaman, J.R. Thompson, H.Y. Zhai, and D.K. Christen, *J. Mater. Res*. 18 (2003) p.872

58 M. Paranthaman, T.G. Chirayil, F.A. List, X. Cui, A. Goyal, D.F. Lee, E.D. Specht, P.M. Martin, R.K. Williams, D.M. Kroeger, J.S. Morrell, D.B. Beach, R. Feenstra, and D.K. Christen, *J. Am. Ceram*. Soc. 84 (2001) p.273

59 Y. Akin, Z.K. Heiba, W. Sigmund, and Y.S. Hascicek, *Solid – State Electron*. 47 (2003) p. 2171

60 T. Aytug, M. Paranthaman, H.Y. Zhai, A.A. Gapud, A. Goyal, P.M. Martin, K.J. Leonard, J.R. Thompson, and D.K. Christen, *Appl. Phys. Lett*. (2004) in press

61 D.P. Norton, A. Goyal, J.D. Budai, D.K. Christen, D.M. Kroeger, E.D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. Klabunde, D.F. Lee, B.C. Sales, and F.A. List, *Science* 274 (1996) p. 755

62 J.S. Morrell, Z.B. Xue, E.D. Specht, A. Goyal, P.M. Martin, D.F. Lee, R. Feenstra, D.T. Verebelyi, D.K. Christen, T.G. Chirayil, M. Paranthaman, C.E. Vallet, and D.B. Beach, *J. Mater. Res*. 15 (2000) p.621

63 M. Paranthaman, D.F. Lee, A. Goyal, E.D. Specht, P.M. Martin, X. Cui, J.E. Mathis, R. Feenstra, D.K Christen, and D.M. Kroeger, *Supercond. Sci. Technol*. 12 (1999) p.319

64 M. Paranthaman, T.G. Chirayil, S. Sathyamurthy, D.B. Beach, A. Goyal, F.A. List, D.F. Lee, X. Cui, S.W. Lu, B. Kang, E.D. Specht, P.M. Martin, D.M. Kroeger, R. Feenstra, C. Cantoni, and D.K. Christen, *IEEE Trans. Appl. Supercond*. 11 (2001) p. 3146

65 T.G. Chirayil, M. Paranthaman, D.B. Beach, D.F. Lee, A. Goyal, R.K. Williams, X. Cui, D.M. Kroeger, R. Feenstra, D.T. Verebelyi, and D.K. Christen, *Physica C* 336 (2000) p. 63

66 S. Sathyamurthy, M. Paranthaman, H.Y. Zhai, H.M. Christen, P.M. Martin, and A. Goyal, *J. Mater. Res*. 17 (2002) p.2181

67 M.P. Paranthaman, T. Aytug, S. Sathyamurthy, D.B. Beach, A. Goyal, D.F. Lee, B.W. Kang, L. Heatherly, E.D. Specht, K.J. Leonard et al., *Physica* C 378 – 381 (2002) p. 1009

68 S.S. Shoup, M. Paranthaman, A. Goyal, E.D. Specht, D.F. Lee, D.M. Kroeger, and D.B. Beach, *J. Am. Ceram. Soc*. 81 (1998) p. 3019

69 M.W. Rupich, W. Palm, W. Zhang, E. Siegal, S. Annavarapu, L. Fritzemeier, M.D. Teplitsky, C. Thieme, and M. Paranthaman, *IEEE Trans. Appl. Supercond*. 9 (1999) p.1527

70 M.P. Paranthaman, D.F. Lee, D.M. Kroeger, and A. Goyal, U.S. Patent Nos. 6, 150, 034 (November 21, 2000), 6, 156, 376 (December 5, 2000), and 6, 159, 610 (December 12, 2000)

71 M.P. Paranthaman, T. Aytug, S. Sathyamurthy, K.J. Leonard, and A. Goyal, in Proc. *of the* 106th *Amer. Ceram. Soc. Meeting* (the American Ceramic Society, Westerville, OH, 2004) in press

72 M. Paranthaman, M.S. Bhuiyan, S. Sathyamurthy, H.Y. Zhai, A. Goyal, and K. Salama, *J. Mater. Res*. (2004) submitted for publication

73 T.G. Chirayil, M. Paranthaman, D.B. Beach, J.S. Morrell, E.Y. Sun, A. Goyal, R.K. Williams, D.F. Lee, P.M. Martin, D.M. Kroeger, R. Feenstra, D.T. Verebelyi, and D.K. Christen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 574, Warrendale, PA, 1999), p. 51

74 D.F. Lee, M. Paranthaman, J.E. Mathis, A. Goyal, D.M. Kroeger, E.D. Specht, R.K. Williams, F.A. List, P.M. Martin, *C. Park, D.P. Norton, and D.K. Christen, Jpn. J. Appl. Phys., Part* 2 38 (1999) p.L178

75 F.A. List, A. Goyal, M. Paranthaman, D.P. Norton, E.D. Specht, D.F. Lee, and D.M. Kroeger, *Physica* C 302 (1998) p. 87

76 A. Goyal, J.D. Budai, D.M. Kroeger, D.P. Norton, E.D. Specht, and D.K. Christen, U.S Patent No. 5, 739, 086 (April 14, 1998); A. Goyal, J.D. Budai, D.M. Kroeger, D.P. Norton, E.D. Specht, and D.K. Christen, U.S Patent No. 5, 741, 377 (April 21, 1998); V. Selvamanickam, A. Goyal, and D.M. Kroeger, U.S Patent No. 5, 846, 912 (December 8, 1998); A. Goyal, J.D. Budai, D.M. Kroeger, D.P. Norton, E.D. Specht, and D.K. Christen, U.S Patent No. 5, 898, 020 (April 27, 1999)

77 X. Li, M.W. Rupich, W. Zhang, N. Nguyen, T. Kodenkandath, U. Schoop, D.T. Verebelyi, C. Thieme, M. Jowett, P.N. Arendt, S.R. Foltyn, T.G. Holesinger, T. Aytug, D.K. Christen, and M.P. Paranthaman, *Physica C* 390 (2003) p.249

78 T. Izumi, Y. Tokunaga, H. Fuji, R. Teranishi, J. Matsuda, S. Asada, T. Honjo, Y. Shiohara, T. Muroga, S. Miyata, T. Watanabe, Y. Yamada, Y. Iijima, T. Saitoh , T. Goto , A. Yoshinaka, and Yajima, *Physica* C (2004) in press

79 Y. Iijima, K. Kakimoto, M. Kimura, K. Takeda, and T. Saitoh, *IEEE Trans. Appl. Supercond*.11 (2001) p.2816

80 34.S.R. Foltyn, P.N. Arendt, R.F. DePaula, P.C. Dowden, J.Y. Coulter, J.R. Groves, L.N. Haussamen, L.P. Winston, Q.X. Jia, and M.P. Maley, *Physica C* 341 – 348 (2000) p.2305

81 A. Usoskin, H.C. Freyhardt, A. Issaev, J. Dzick, J. Knoke, M.P. Oomen, M. Leghissa, and H.W. Neumueller, *IEEE Trans. Appl. Supercond*.13 (1997) p.2452

82 K.S. Harshavardhan, H.M. Christen, S.D. Silliman, V.V. Talanov, S.M. Anlage, M. Rajeswari, and J. Claassen, Appl. *Phys. Lett*.78 (2001) p. 1888

83 Y. Iijima, K. Kakimoto, K. Takeda, and T. Saitoh, *Proc. Int. Workshop on Superconductivity*, Honolulu, HI (2001) p.47

84 V. Selvamanickam, in *Proc. of the Department of Energy Superconductivity for Electrical Systems Annual Peer Review* [CD – ROM] (2003)

85 K. Thiele, S. Sievers, C. Jooss, J. Hoffmann, and H.C. Freyhardt, J. *Mater. Res*.18 (2003) p.442

86 C.P. Wang, K.B. Do, M.R. Beasley, T.H. Geballe, and R.H. Hammond, *Appl. Phys*. Lett.71 (1997) p.2955

87 S. Kreiskott, J.Y. Coulter, B.J. Gibbons, and V. Matias, presented at Symposium EE, Materials Research Society Meeting, Boston, December 2003

88 B.J. Gibbons, S. Kreiskott, V. Matias, T.G. Holesinger, and J.Y. Coulter, presented at Symposium EE, Materials Research Society Meeting, Boston, December 2003

89 P.N. Arendt, S.R. Foltyn, L. Civale, R.F. DePaula, P.C. Dowden, J.R. Groves, T.G. Holesinger, Q.X. Jia, S. Kreiskott, L. Stan, I. Usov, H. Wang, and J.Y. Coulter, Physica C (2004) in press

90 R. Huhne, C. Beyer, B. Holzapfel, C. – G. Oertel, L. Schultz, and W. Skrotzki, *Cryst. Res. Technol*.35 (2000) p. 419

91 P. Arendt, S. Foltyn, Q.X. Jia, R. Groves, T. Holesinger, V. Matias, L. Emmert, R. DePaula, L. Stan, A. Findikoglu, S. Kreiskott, and Y. Li, presented at Symposium S, Materials Research Society Meeting, Boston, December 2002

92 J.R. Groves, P.N. Arendt, S.R. Foltyn, Q.X. Jia, T.G. Holesinger, L.A. Emmert, R.F. DePaula, P.C Dowden, and L. Stan, *IEEE Trans. Appl. Supercond*.13 (2003) p. 2651

93 M. W. Rupich, D.T. Verebelyi, W. Zhang, T. Kodenkandath, and X. Li, MRS Bulletin, 8 (2004) p. 572

94 M.W. Rupich, U. Schoop, C.L.H. Thieme, D.T. Verebelyi, X. Li, W. Zhang, T. Kodenkandath, N. Nguyen, D. Buczek, E. Siegal, J. Lynch, E. Thompson, B. Aldrich, and J. Scudiere, "High Performance of 2G HTS Wire Based on a RABiTS (tm) Template and MOD YBCO Film," presented at the 106th American Ceramic Society Meeting, Indianapolis, IN, April 18 – 21, 2004

95 H.T. Ren, L.Xiao, Y.L.Jiao and M.H.Zheng. Processing and characterization of YBCO superconductors by top – seeded melt growth method in batch process; . *Physica* C 412 – 414 (2004) 597

96 Study of oxygenation process during the preparation of single domain YBCO bulk superconductors; *Physica C* 386 (2003) 258

97 High – temperature superconductor bulk magnets that can trap magnetic fields of over 17 tesla at 29 K; Masaru Tomita and Masato Murakami; NATURE; 421 (2003) 517

98 A study on the microstructures and magnetic properties of the multi – seeded melt growth processed YBCO superconductors; Hojin Kim, Chanjoong Kim, Gyewon Hong, Jinho Joo; *Physica C* 372 – 376 (2002) 1159 – 1162

99 A newmethod for multiseeding RE – Ba – Cu – O superconductor; MSawamura, M Morita and H Hirano; *Supercond. Sci. Technol*.17 (2004) S418 – S421

100 H.Zheng, H.Claus, L. Chen, A. P. Paulikas, B. Olsson, A. Koshelev, J. Hull, G.W.Crabtree; *Physica C* 350 (2001) 17

101 Progress in melt – processed (Nd – Sm – Gd) Ba2Cu3Oy superconductors; MMuralidhar, M Jirsa1, N Sakai and M Murakami; *Supercond. Sci. Technol*., 16 (2003) R1 – R16

102 林良真、肖立业．高温超导强电应用：现状与前景，低温物理学报．1999年7月，21卷增刊，p21

103 Steve Brody, Superconductivity & Deregulation – A Perfect Match? *Superconductor & Cryoelectronics*, Summer 1998, p. 24

104 Steve Ashley, Superconductors heat up, *Mechanical Engineering*, 1996, 18, p.58

105 Warren B, William V H. Superconducting magnetic energy storage [J] . IEEE Power Engineering Review, 2000, 20 (5): 16 – 20

106 Bernd Seeber. Handbook of applied superconductivity [M] . London: IOP Publishing Ltd., 1998

107 Klaus – Peter Juengst. SMES progress [A] . Proceedings of 15th International Conference on Magnet Technology [C] . Beijing, China: Science Press, 1998: 18 – 23

108 Lin Liangzhen, Zhang Jinlong, Li Chuanyi et al. Superconductivity application [M] . Beijing: Beijing Polytechnic University Press, 1998

109 Luongo C A. Superconducting storage system: an overview [J] . IEEE Trans on Magnetics, 1996, 32 (4): 2214 – 2223

110 Mikkomen R, Korpela A, Lehtonen J et al. Design of a 0.2 MJ conduction cooled Nb3Sn SMES system [J] . IEEE Trans on Applied Superconductivity, 2000, 10 (1): 784 – 787

111 Mikkomen R, Korpela A, Lehtonen. J. Feasibility of Nb3Sn in a μ – SMES concept [J] . IEEE Trans on Applied Superconductivity, 2001, 11 (1): 1757 – 1760

112 Korpela A, Kalliohaka T, Lehtonen J et al. Protection of conduction cooled Nb3Sn SMES coil [J] . IEEE Trans on Applied



Superconductivity, 2001, 11 (1): 2591 - 2594

113 Kalsi S S, Aized D, Conner, B Snitchier et al. HTS SMES magnet design and test results [J] .IEEE Trans on Applied Superconductivity, 1997, 7 (2): 971 - 976

114 Paasi J, Lahtonen M, Lehtonen J et al. Design of HTS magnets for μ - SMES application: differences to classical principles [A] .Proceedings of 15th International Conference on Magnet Technology [C] .Beijing, China: Science Press, 1998: 781 - 784

115 Friedman A, Shaked N, Perel E et al. Superconducting magnetic energy storage device operating at liquid nitrogen temperatures [J] .Crygenics, 1999, 39 (1): 53 - 58

116 Lehtonen J, Mikkomen R, Paasi J. A numerical model for stability for stability considerations in HTS magnets [J] .Superconductivity Science and Technology, 2000, 13 (6): 252 - 258

117 Jozef Pitel, Pavol Kovac, Jorma Lehtonen et al. Energy and critical current considerations of Bi (2223) /Ag coils for micro - superconducting magnetic energy storage: influence of operating temperature and winding geometry within the same overall tape length [J] .Superconductivity Science and Technology, 2001, 14 (4): 173 - 183

118 Lvovsky Y. Conduction crisis and quench dynamics in cryocooler - cooled HTS magnets [J] . IEEE Trans on Applied Superconductivity, 2002, 12 (1): 1565 - 1569

119 Iwasa Y. Case studies in superconducting magnets [M] .New York: Plenum Press, 1994

120 Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T et al. Superconductivity at 39K in magnesium diboride [J] .Nature, 2001, 410 (1): 63 - 64

121 Zhukov A A, Cohen L F, Yates K et al. Microwave surface resistance in MgB2 [J] .Superconductivity Science and Technology, 2001, 14 (1): 13 - 16

122 kambara M, Babu N H, Sadki E S et al. High intergranular critical currents in metallic MgB2 superconductor [J] .Superconductivity Science and Technology, 2001, 14 (1): 5 - 7

123 Thompson J R, Paranthaman M, Christen D K et al. High temporal stability of supercurrents in MgB2 materials [J] .Superconductivity Science and Technology, 2001, 14 (1): 17 - 20

124 林良真，高温超导输电和物理研究，物理 1997, vol.26 No5, p.291

125 Y.B.Lin, L.Z.Lin, Z.Y.Gao, H.M.Wen, L.Xu, L.Shu,, J.Li, L.Y.Xiao, L.Zhouand G.S.Yuan, Development of HTS Transmission Power Cable, IEEE Trans. On Applied Superconductivity, 2001, Vol.11, No.1, p.2371

126 林玉宝，林良真，肖立业，铋系高温超导直流电缆的研制，物理，2001, Vol.30, No.7, p.389

127 Funaki K, Iwakuma M Takeo M, Yamafuji et al. "Design and construction of a 500kVA - class Oxide superconducting power transformer cooled by liquid nitrogen. Proceedings of the 16th International Cryogenic Engineering Conference/International Cryogenic Materials Conference. 1996, 1009 - 1012

128 H.Zueger, "630kVA high temperature superconducting transformer", Cryogenics, 1998, Vol.38, 1169 - 1172





第14篇

传感器材料

主 编 陈治明 雷天民
主 审 罗晋生 田敬民
编 写 陈治明 雷天民 赵高扬
赵 康 卢 刚
审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第1章 概 述

人用视、听、嗅、味、触五种感觉器官感受外界的信息，然后通过感觉神经或大脑感觉区使人体对外界产生具体的、意识的体验。但是，人体的这些传感器对外界的感受往往只是一个比较模糊的感觉，不够灵敏，不够精确。譬如，我们的皮肤只能对大气的温度产生冷、暖、凉、热的相对感觉，不能给出华氏或摄氏度的精确测量。更有甚者，人体对外界的感受范围和感受程度也十分有限。在声、光、电、热、磁、力与化学等能量载体之中，人体没有能够感受通常意义上的电和磁的器官；对声、光、热、力与化学的感受范围和反应方式也十分有限。人体的味觉和嗅觉只能简单反映某些化学能的存在，听觉和视觉只对频率范围十分有限的声波和光波分别给出简单的反应。只有触觉的功能比较丰富，它既是热能也是多种机械能的传感器。但是，人体传感器的灵敏度十分有限。信号太轻，不足以使其产生感受；信号太重，则又容易使其受到伤害。这世界上还有很多射线和生化物质，人体本身只能以损伤乃至死亡为代价去感受它的存在。于是，与发明工具以扩展手足的功能一样，人也需要、并根据需要发明了传感器来扩展他们的感觉器官。

历史上的第一个人造传感器，大约应该算我们古代祖先发明的湿度计。这个湿度计利用木炭和羽毛对大气中所含水分吸收能力上的悬殊差距，将在某一标准湿度环境下等重的木炭和羽毛分置于天平的两边，根据被测环境下天平的倾斜程度来计量大气的相对湿度。这个湿度计要比西方科技史学家们认定的、发明于达·芬奇时代的第一个湿度计早问世1000多年。而更令人称奇的是，利用两种材料对同一物质感受能力的差别来构造对这种物质的传感器，至今仍是传感器的基本构造原理之一。

传感器是信息社会中最重要的功能器件，因为只有使用它，才能将各种形式的能量和物质的存在，以及存在的程度，转换成易于搜集和处理的信息。这在过去主要是以刻度为标识的视觉信息，而在现代社会则首先是以电流或电位为主要标识的电子信息，近一、二十年开始愈来愈多地采用以波长和强度为主要标识的光信息。因此，直接或经过中间转换将作用于其上的某种形式的能量转换为电子信息或光信息，或对某种物质的存在以电子信号或光信号作出反应的各种效应，即是现代传感器工作原理的基础。这些效应大致可分为体效应和结构效应两大类。体效应是指除欧姆接触之外不含任何界面和特殊几何结构的材料对各种外界因素的作用所作出的反应。例如光电导效应、热电导效应、霍尔效应、磁阻效应、压电效应等。具有一种或多种体效应的材料通常被称为敏感材料，敏感材料是传感器的基本材料之一。这些材料，因其本身即对以声、光、电、热、磁、力等形态作用于其上的能量，或对与其接触的某种物质具有特殊的敏感性，不需要对其进行特别的结构加工即可制成各种单功能或多功能传感器。有些材料，其本身可能不具备这样的敏感性，但经过加工制成某种包含界面或具有特殊几何结构的器件之后，其器件特性很容易受某种外部条件的影响而发生变化，因而对作用于其上的某种能量或与之接触的某种物质作出灵敏反应，这些器件自然也是传感器。譬如金属-金属（合金）接触或金属-半导体接触热电偶，金属-绝缘体-半导体（MIS）或金属-氧化物-半导体（MOS）结构型气敏元件等。我们把制造这些器件的主材料同具有灵敏体效应的敏感材料一起统统称为传感器材料。当然，很多结构型传感器所使用的主材料，其本身也是具有其他多种体效应的敏感材料。譬如以非晶半导体硅（a-Si:H）为主材料，通过绝缘层a-SiO:H与金属钯（Pd）构成的MIS结构型器件是一种很灵敏的氢气传感器，而a-Si:H材料本身并不对氢气敏感，它是具有灵敏热电效应的热敏材料和灵敏光电效应的光敏材料。

传感器材料按其基本理化性质的归类分布很广，几乎可以涵盖导体、半导体和绝缘体等各个材料类型。但是，各种类型的半导体（晶体、非晶体、陶瓷）仍然是当前最通用、最重要的传感器材料。其中，应用最广泛、功能最齐全的首推硅和以硅为组元的化合物或固溶体，例如碳化硅（SiC）、锗硅合金（GeSi）、多晶硅（poly-Si）和非晶硅（a-Si:H）等。除半导体之外，常用的传感器材料还包括某些塑料、金属和非半导体陶瓷，这主要是指其中的铁磁材料、压电材料和热电材料。当然，某些玻璃、光学纤维和光学晶体，以及最近二、三十年受到普遍重视的生化材料，也是很重要的传感器材料。鉴于《中国材料工程大典》中对这些类型的材料都设有相应的独立篇、章详加介绍，本篇将侧重于从传感器应用的角度，按传感器的使用功能划分章节，即按光电导材料、力敏材料、热敏材料和温度传感器材料、磁敏感材料、气敏与湿敏材料分为5章，分别对其中广为使用或虽处研发阶段但颇具应用前景的相关材料，介绍其基本性能和应用原理。此外，对普遍适用于传感器材料的制备方法和特性表征方法则另设两章分别作系统的介绍，但与某种具体材料相关的特殊制备方法和表征方法，则分别在相关章节中结合对该种材料的性能和应用原理的描述而加以介绍。

1 传感器与传感器材料

1985年版《简明不列颠百科全书》在对词条“感觉”的诠释中，将“传感器”定义为：“在自动化系统中，敏感元素（灵敏元件）指出作用于其上的某种能的特征（存在、不存在、强度或程度）。这些灵敏元件被称为传感器；可将输入的能量转换成可用为信号的电流”。现在看来，这个定义由于受时代的局限已不够准确，因为传感器的应用早已远远超出了自动化系统的范畴，也成为农学、药学、环境科学以及生命科学等多种领域的重要元件。同时，人们需要借助敏感元件侦察的对象也不仅限于能量，而越来越多地包含了物质。因此，随着人类文明程度的进步，特别是科学技术的长足发展，传感器在20世纪的后半期成为人们日常生活、工农业生产，以及科学技术领域不可或缺的重要元素。尽管在日常生活和国民经济的各个领域已经有大量的、各种各样的传感器在发挥着重要的作用，但对新型传感器的需求和开发还在以超出人们预料的速度向前发展。即便在电子产品市场时有波动的20世纪90年代，传感器市场在很多工业国家仍以不低于10%的增长率迅速发展。这是因为，在20世纪的最后二三十年，传感器的应用已不限于工业自动化，人们对环境和生命的更多关注，使得环境保护、医药卫生以及国防科技等领域逐渐成为传感器应用的更大市场和开发新型传感器的更大动力。与工业自动化相比，人们对自己生存环境和生命安全的关注终归要更胜一筹；而对生存环境和生命安全相关信息的获得和处理，也要相对困难和复杂得多，新时代的传感器概念已不同于工业时代和电子时代的传感器概念。可以说，新时代为传感器的研究、开发和应用提供了更加广

阔的空间和更高水平的平台。

目前的传感器所能探测的6种基本能量形式，以及在探测过程中反映其存在与否和强度大小的主要参数如表14.1-1所示。由表中可见，各种能量的探测已不能完全涵盖当前各种传感器的实际功能。就当前的应用范围而言，传感器按其探测对象的基本属性，原则上可分为温度传感器、辐照（光）传感器、机械力和电磁力（场）传感器、气氛（气体）传感器，以及探测酸碱度之类化学量的化学传感器和探测细菌、病毒之类特殊物质的生物传感器等等。湿度传感器在一些教科书或手册中划作单独的一类，然而本质上它只是气氛传感器中的一个特例。

表14.1-1　传感器探测的6种基本能量形式及其主要特征参数

能量	主要参数
化学能	浓度，反应速率，化学势，生物特性
电能	电流，电位，电阻，电容，频率
机械能	位置，速度，加速度，力，应力，应变，压强，流量，质量，密度，动量，力矩，形状，粗糙度，黏滞度
磁能	磁场强度，磁矩，漏磁系数，磁通密度
辐射能	强度，光子能量，相位，波长，振幅，透过率，极化率
热能	热量，温度，热流密度

传感器之所以能对探测对象给出定性或（和）定量的准确判断，是因为其工作原理原本就建立在所用材料或材料组合对探测对象的一种或多种灵敏效应的基础之上。例如，温度传感器的工作原理或以材料的温差电动势效应为基础，或与材料的导电性、磁性、介电特性等物理性质随温度变化而变化的特点有关。其中，材料受热时电阻率下降的效应和温差电动势效应又统称为热电效应。

利用两种相互接触的材料在温差电动势上的明显差异构建的温度传感器，习惯上称为热电偶。金属与金属、金属与半导体、半导体与半导体都能构成热电偶，但全金属热电偶一般要比全半导体热电偶的温差电动势小得多；利用材料电阻率随温度显著变化的特点做成的电阻式温度传感器通常被称为热敏电阻。按热敏电阻的电阻随温度变化的特征还可将其分为负温度系数热敏电阻（NTC）、正温度系数热敏电阻（PTC）和临界温度热敏电阻（CTR）三类。NTC材料的电阻率随着温度的升高而下降，例如大多数半导体；PTC材料的电阻率随着温度的升高而上升，例如钛酸钡；CTR材料的电阻率只在某一特定的有限温度区间有明显变化。$LiNbO_3$、$LiTaO_3$、$Sr_{1-x}Bi_xNb_2O_6$和聚氟乙烯（PVF）也都是热电材料。

光电导效应是半导体的基本体效应之一。半导体吸收适当波长的光产生额外载流子，进入电导率较高的非平衡状态。由额外载流子引起的电导率增量被称为光生电导率。这种现象就是光电导效应。利用光电导效应可以制成通过电阻的变化对特定波长的光及其强度作出灵敏反应的元件，即光敏元件。几乎所有的半导体都是光敏材料，常用来制造可见光光敏元件的材料有CdS和CdSe等。禁带较窄的半导体材料例如InSb、PbS以及碲镉汞固溶体等则用来制造红外光传感器（红外探测器）。其中，碲镉汞固溶体是最有潜力的材料，这类材料一般有很高的量子效率，并且可以通过组分比和结晶状态的调整获得对指定波段的最高响应。用这类材料制作的红外探测器主要用于导弹的制导、监控和跟踪。

光生电动势效应（或称光生伏打效应，简称光伏效应）也是一种光电效应，不过是一种界面型的结构效应，而非体效应。半导体pn结在受到光子能量大于其材料禁带宽度的光线照射时，pn结附近的光生载流子对（电子-空穴对）受pn结自建电场的静电作用而分开。在开路状态下，分开的光生电子和空穴分别累积于pn结空间电荷区之外两侧，产生电动势，若接入电路即形成电流。这就是光生电动势效应。利用这种效应制造的器件通常称为光电池。对太阳光谱有较强的响应，因而用来将太阳能转换为电能的光电池又特称太阳能电池。显然，光电池也是一种可以用来检测光的波长和强度的光电传感器。用功函数差别较大的金属和半导体形成的接触，有类似于pn结的伏安特性，称为肖特基势垒接触。大面积的肖特基势垒接触也具有明显的光生电动势效应，也可以制成光电传感器。不过，作为光电传感器应用的肖特基势垒接触的金属层必须足够薄，以保证有足够强度的被探测光能进入半导体表面的势垒区。

光学纤维是光电技术应用中的一类非常重要的传感器材料。用光学纤维或用光学纤维配合其他敏感材料制造的传感器目前统称为光纤传感器。因而光纤传感器分为两类：一类仅以光纤作为光信号的传输介质；另一类则也以光纤本身为敏感介质。光纤传感器的主要优点是能够用其对恶劣环境中的监控对象实行远距离监控，且不受电磁辐射的干扰。

霍尔效应是磁场传感器（磁敏元件）和电流传感器工作原理的基础。所谓霍尔效应是指磁场中的导体和半导体在通以垂直于磁场方向的电流时，载流子的运动方向会因磁场的存在而偏转，从而在垂直于磁场和电流的方向上形成电荷积累，出现电位差，即霍尔电压。利用霍尔效应制造的器件即霍尔器件。在设定磁场的条件下，根据霍尔电压的大小可以测定未知的电流；在设定电流的条件下，根据霍尔电压的大小可以测定未知的磁场。尽管导体和半导体都有程度不同的霍尔效应，但制造霍尔器件一般采用载流子迁移率较高的某些半导体材料。例如锗（Ge，电子迁移率 μ_n = 3 900 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$），砷化镓（GaAs，$\mu_n$ = 8 000 $cm^2\ V^{-1} \cdot s^{-1}$）锑化铟（InSb，$\mu_n$ = 78 000 $cm^2 V^{-1} \cdot s^{-1}$）和砷化铟（InAs，μ_n = 30 000 $cm^2/V \cdot s$）等。

磁阻效应是指材料在磁场中电阻率升高的形象。半导体和许多磁性金属与合金都具有磁阻效应。磁阻效应还与材料的几何形状有关，即不同几何形状的材料在相同磁场中的电阻并不相同，称为几何磁阻效应。利用磁阻效应制造的磁场传感器常被称为磁敏电阻。磁阻效应虽然从本质上是一种体效应，但实际应用中的磁敏电阻为达到尽可能高的磁场灵敏度，常常采用特殊的几何结构。用磁性金属或合金制造磁敏电阻常采用复合材料结构，例如Fe/Cr或Fe/Cr/Fe复合体。采用复合结构的主要优点是功耗小，且灵敏度基本不受温度变化的影响。

材料在一定磁场下电阻率急剧减小的现象被称为巨磁阻（GMR）效应。巨磁阻效应一般在纳米尺度的薄膜结构或合金结构之中比较明显。例如Ag-Co多层结构和Ag-Co二元合金分别在薄层厚度和晶粒尺度达到纳米量级时都能观察到明显的巨磁阻效应。利用巨磁阻效应制造的磁敏电阻，其电阻变化率一般比用磁性金属或合金制造的磁敏电阻在相同磁场下高10余倍。调整结构参数和赋以特殊的结构设计，还可以进一步改善或调节器件的性能，以适应各种不同应用的需要。

磁敏电阻只有两个电极端子，而霍尔器件需要4个，而且磁敏电阻对磁场的灵敏度也比较高。作为磁敏感器应用而言，磁敏电阻更受欢迎。但是，磁敏电阻的归一化电阻在弱磁场下随磁场的变化为非线性，而霍尔器件的霍尔电压则无论磁场强弱都随磁场线性变化，这对应用电路的设计会带来一些便利。



压电效应和压阻效应是力敏元件工作原理的基础。

材料受机械应力（张应力、压应力或切应力）的作用，在产生应变的同时诱发产生介电极化或电场，或材料因外加电场的电极化作用而产生应变或应力的效应叫压电效应。为有所区别，前者被称为正压电效应，后者被称为逆压电效应。逆压电效应的主要应用是将材料制成换能元件，将电能转换成机械能，例如超声波发生器。作为传感器材料来应用的显然是材料的正压电效应。具有压电效应的典型材料有石英（SiO_2）和铌酸锂（$LiNbO_3$）之类的晶体、具有钙钛矿结构的陶瓷和聚偏氟乙烯（PVF_2 或 PVDF，一种压电聚合物）之类的聚合物和多种半导体等。譬如 ZnO、CdS 和 ZnS 等常用半导体就被用来制作 MOSFET 型压力传感器中的压电薄膜。

压阻效应则是指材料因承受机械应力或压力而改变其电阻率的现象。大多数半导体都具有明显的压阻效应。这是因为，在半导体材料的杂质及其含量都不发生变化的前提下，尤其是对杂质浓度较低的材料，其电阻率（或电导率）决定于材料的能带结构，而能带结构决定于原子之间的距离，外力引起的固体形变，也即原子间距的改变，通过对能带结构的改变而引起电阻率的变化。

材料的特性和敏感性，无论是立足于体效应的还是依赖于结构的，如果会受到环境的影响，则利用这种特性或敏感性作为中间手段，还可以制成探测环境状态的传感器，即气氛传感器和酸碱度传感器等。例如 a-Si:H 氢气传感器，就是利用了这种 MIS 结构的输出特性会受其界面吸附的影响这一特点。当结构中的 a-SiO:H 表面吸附了氢原子，Pd 与 a-Si:H 之间的接触电位差就会发生改变，从而使确定电压下的 MIS 二极管输出电流发生变化。选用 Pd 作为这种 MIS 结构的金属层，是因为常温下氢原子在 Pd 中的扩散系数较高，有利于绝缘层 a-SiO:H 对环境中氢原子的吸附。利用 CuO/ZnO 半导体异质结在相同直流偏压下对 CO 和 H_2 有截然不同的交流响应，可以制成 CO 探测器。

某些导电聚合物的电阻率会在一些化合物气氛中发生明显变化，例如具有 P 型半导体特征的聚吡咯（PP）在 NH_3 中电阻率升高，而在 NO_2 中电阻率下降。具有这种效应的材料可以用来制作化学气氛的传感器。这种类型的聚合物材料品种很多，除聚吡咯外，最典型的还有聚乙炔（PA）、聚苯撑（PPP）、聚苯撑硫（PPS）和聚噻吩（PT）等导电聚合物。有一些半导体陶瓷也有类似的功效，例如 ZrO_2 陶瓷是一种制造氧分析器的主要材料；而 SnO_2 陶瓷则可用来制造检测 CO、CH_4、C_3H_8、乙醇和苯等多种气体的传感器。此外，用 Fe_2O_3 可制造检测丙烷的传感器，用 In_2O_3 薄膜可以制作臭氧传感器，用 V_2O_5 可以制造检测 NO_2 的传感器，而 $LaNiO_3$ 和（$Ln_{0.5}Sr_{0.5}$）CoO_3（该分子式中 Ln 代表 La、Pr、Sm、Gd 等元素）则对乙醇有很高的灵敏度。

湿度是水蒸气这种特殊环境物质的浓度表示法，因此，湿度传感器是气氛传感器的一个特例。很多材料都可能有某种性质对湿度敏感，这样的材料就可以用来制造湿度传感器。例如，掺锂 ZnO 薄膜的介电弛豫性质会随湿度而变化，是制造湿敏元件的典型材料。除此之外，制造湿度传感器的常用材料还有 Fe_3O_4、TiO_2、Cu_2O、$MnWO_4$，金属－氧化物结触 Au/ZnO 和 K/TiO_2，以及复合材料 ZnO-Li_2O-V_2O_5、Si-Na_2O-V_2O_5 和 $MgCr_2O_4$-SnO_2 等。

某些材料要与其他材料结合起来构成复合体才具有明显的对气氛的敏感效应。除上述几种湿敏复合材料而外，还有 MoO_3/Ti 复合膜可用来制造氨气传感器；有一种用来测定高浓度强碱的光学传感器系统用到了 SiO_2/ZrO_2 与有机聚合物的复合结构。

2 发展趋势

随着 21 世纪的到来，社会的进步和科学技术的长足发展，将传感器技术带入了一个以采用高新技术材料为标志，以高新技术原理为基础，以更加灵敏、精确和智能化、人性化为目标，应用领域也更加广阔的新时代。新时代的传感器技术具有以下三个主要的发展趋势。

2.1 广泛开发和采用新材料、新技术

在 20 世纪后期迅速发展起来的新材料、新材料技术和新器件技术，例如纳米技术、超导技术和量子阱与超晶格技术等，对促进传感器技术的进步，产生了非常积极的作用，并将继续推动传感器技术在新世纪的发展。其中，比较典型的例子如下：

1）生物材料与生物传感器　生物材料在日显重要的针对化学和生物样品，特别是液态样品的传感器中发挥着巨大作用。生物传感器的特征是对检测物质具有高度的针对性。生物传感器通常由紧密相连的生物活性元件和换能元件两部分组成。生物活性元件的功能是通过与被探测物分子之间特殊的相互作用，使其释放一定能量（化学能或热能等等），然后由换能元件接收这些释放的能量并输出与之相当的以电流或电压为标识的电信号。例如：

以具有优良换能特性的聚苯胺作为基础材料的微管状生物传感器和传感器阵列可以同时分析混合在一个生物样品中的葡萄糖、尿素和三甘油脂（triglycerides）。

在聚吡咯（polypyrole）薄膜中掺谷氨酸氧化酶（GMO）或聚酚氧化酶（PPO）可以分别制成用电流滴定法检测谷氨酸酯（glutamate）或多巴胺（dopamine）的微型生物传感器。用 LaF_3 固体电解质则可制成检测葡萄糖的固体生化传感器。

2）纳米材料和纳米传感器　目前，纳米材料和纳米工艺已进入传感器领域。纳米材料的量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等会使材料的热、光、电、磁、应力等敏感效应增强，或呈现常规材料所不具备的特征。因而纳米传感器或局部使用纳米材料的传感器一般具有功耗小、体积小和灵敏度高等特点。譬如前面提到的 Ag-Co 合金，这种合金膜是采用双靶共溅射法在 Ag 这种非磁薄膜基体上镶嵌纳米级的铁磁性 Co 晶粒制成的。这种人工复合材料的巨磁阻效应非常明显，其电阻下降率在液氮温度可达 55%，在室温也可达 20%，而目前实用的磁性合金材料仅为 2%～3%。用 Cu 作为基体的 Cu-Co 纳米合金膜及相应的纳米多层结构也具有类似的巨磁阻效应。此外，在敏感器件中局部使用传感器材料也能取得改善器件特性的效果，例如用纳米材料制作场发射压敏器件的发射极。由于纳米材料的晶粒密度非常高，发射中心将会增多，当传感器受力时，纳米发射极发射的电子束强度就会增大，从而有效地提高了传感器的灵敏度。

3）宽禁带半导体材料　碳化硅和金刚石是在 20 世纪后期备受重视而大力开发的宽禁带半导体材料，其优越的理化性能和电子学特性必将引起新型传感器开发人员的浓厚兴趣。例如，碳化硅可用来制造需要在高温下使用的传感器，还有压阻型压力传感器。利用 SOI（silicon On insulator）衬底淀积的 3C-SiC 薄膜是很好的压力传感器材料。金刚石材料的突出优点，以及在大面积硅衬底上淀积多晶金刚石薄膜工艺的成熟性，使之成为制造微型传感器，尤其是需要在高温和恶劣环境中使用的传感器的基础材料。使用多晶金刚石薄膜制造的微型传感器包括热敏电阻、压力传感器、流量传感器和化学传感器等。但是，当前的金刚石薄膜微型传感器由于受到电极蜕化和金刚石膜氧化两个因素的限制，在长期运行的稳定性方面还存在较大问题。

4）超导材料和量子器件技术 超导材料在传感器技术中的应用目前还比较少见，但也在一些特殊用途中初见端倪。例如用超导材料制造的热敏电阻用来监控温度的微小变化，而结合量子器件技术制造的所谓超导量子相干器件（SQUID），则可以探测强度低达 10^{-15} T的极弱磁场（例如人脑和其他生物系统产生的磁场）。这种传感器由一种带约瑟夫逊结的超导环构成。约瑟夫逊结的势垒层极薄，电子对可以隧穿。在射频应用中，该超导环只含一个约瑟夫逊结；在直流应用中，该超导环要使用用两个约瑟夫逊结。

2.2 大力发展以光信息为传输媒介的新型传感器和传感器材料

随着光通信技术的发展，传感器也在朝着以光信息为传输媒介的方向前进，将要逐渐形成光信息与电子信息并重的传感器技术新局面。在光通信技术中的光开关、光波导，以及光纤传输等关键问题得到解决之后，光信息传感器以其诸多让电子信息传感器无以伦比的优异性能而迅速崛起。光信息传感器的优势主要有：对各种电磁波和高能辐射线的抗干扰性能，质软性柔的力学性能，绝缘无感的电气性能和耐水、耐高温、耐腐蚀的化学性能等等。前面提到的光纤传感器即是这种类型传感器的典型。光纤传感器没有丝毫电路连接，不产生热量，只利用很少的光能，这些特点使光纤传感器成为危险环境下的理想选择。由于光纤传感器几乎不受海水和水下高压的影响，可以很方便地应用于对深海设备的安装和监视，而常规传感器则需要很复杂的防护措施。

光纤传感器目前还是一种问世不久但发展潜力极大的新技术，虽然才只有几十个品种，但已在声场、电场、压力、温度、角速度、加速度等物理量的检测中投入应用。光纤本身之所以能够作为某种探测对象的敏感材料使用，是因为探测对象能使其折射率、透过率或其测量臂的长度和直径发生变化，从而引起传输于其中的光在振幅、相位、频率或偏振状态方面的相应改变。在光纤中传输的光的相位对外界的影响非常敏感，而利用干涉技术能够检测出 10^{-4} rad微小相位变化所对应的物理量。

光纤声音传感器就是一种利用光纤本身作为敏感材料的光信息传感器。声音是一种机械波，它对光纤的作用就是使其受力并产生弯曲，导致其光传输能力的变化。光纤陀螺也是利用光纤本身作为敏感材料的光信息传感器的一种。与激光陀螺相比，光纤陀螺灵敏度高，体积小，成本低，适用于飞机、舰船、导弹的高性能惯性导航系统。

对仅以光纤作为光传输线的光纤传感器而言，其中的敏感元件须是可以将其他形式的能量转换成光能的元件，或是光学性质可对被探测对象的变化作出灵敏反应的元件。

因此，为了大力发展免受电磁干扰的光信息传感器，必须首先加大对光学材料和光电子材料的研究与开发力度。尽管光信息传感技术在目前还没有引起世界的普遍重视，但对其应用潜力和优势的认知却在与日俱增，相信在21世纪初一定会有长足发展。

2.3 以改善社会生态环境和提高人类健康水平为目标，扩大传感器的应用领域

长期以来，传感器的开发和利用，主要是面向工业、国防和科技事业。到20世纪后期，这种情况悄悄地发生着变化，传感器的开发和利用，逐渐向与人类的生存状态更加密切相关的环境、生态，特别是直接针对人体和生命的医学领域扩展。可以预言，这些新的领域很可能会在新世纪初成为传感器技术的主攻方向。

1）医学领域 人体是一个远比一般自动化系统都要复杂，且知之甚少的系统。虽然医学领域比任何一个工业领域的研究历史都要久远，但借助医学仪器研究人体、控制人体健康的定量医学却只有很短的历史，且并不完善。要对人体的健康状况进行诊断，需要进行多种生理参数的测量。医用传感器是医学测量仪器的首要环节，是医学仪器与人体直接耦合的器件，在医学从定性走向定量的发展过程中起着决定性的作用。

水银温度计和水银血压计大概可以算是医用传感器的始祖，其后，随着放射医学的兴起，光电倍增管和盖革计数器之类探测高能放射线的光电传感器进入医学领域。到20世纪后期，其他电子信息传感器和光信息传感器也先后进入医学应用领域，对快速、准确地诊断疾病起到了积极作用。其中，尤以光纤传感器蕴含着巨大的发展潜力。医用光纤传感器的种类繁多，除了借以直接观察体内器官、传递脏器的形态学图像的各种光纤传感器之外，还有诸如光纤测氧计、光纤血流计、光纤体温计和光纤医用pH计等直接从生物体内提取生化参数的光纤传感器，为传感器和传感器材料的发展预留有很大的空间。

随着纳米技术在世纪交替之际的的崛起，医学领域逐渐成为纳米技术最看重的一个领域。利用纳米材料制成极为灵敏的生物和化学传感器，可以对癌症、心血管疾病等进行早期诊断。目前用纳米技术制成的传感器已经能够在实验室环境下实现对前列腺癌、直肠癌等多种癌症的早期诊断。这种传感器的主体是一种纳米材料，且在其中预置了某些癌细胞的抗体；当某种抗体与受检者血液中的相应抗原相遇时，传感器的电流会发生变化。通过电流的这种变化可以判断受检者血液中癌细胞的种类和浓度。此外，直接将纳米颗粒置入人体，追踪病毒在体内的活动也是医用纳米技术研究的一个热门。这种方法的基本原理是，把某种纳米颗粒“粘”在生物分子上，即可利用纳米颗粒的光致发光特性研究被粘生物分子的活动情况。比人体细胞小得多的纳米颗粒可以被直接送入人的组织或器官之内，用激发光从人体之外激发置入体内的纳米颗粒，检测这些纳米颗粒发出的荧光，即可达到追踪病毒的目的。这种方法对研究艾滋病毒和癌细胞在人体体内的活动情况，以及检测药物对病毒的作用等非常有用。这种具有光致发光效应的纳米颗粒自然也是一种敏感材料。

2）环境保护领域 现在，人们已越来越重视对自身居住环境的保护和治理，对环境和生态条件的监测已成为传感器技术在21世纪的一个重点发展方向。各种各样的气体传感器，特别是对有害气体的敏感器件，以及能够对大气和江河湖海的酸碱度和其中的重金属离子进行快速灵敏检测的传感器，已成为研究开发的重点。而这些传感器的主材，除了一些常用的传统材料而外，很多都是结构颇为复杂的新材料，例如：

可以用来制造 H_2S 气敏元件的材料有 $K_3[Fe(CN)_6]$ 和掺远水硅土或亲水硅土的 SnO_2。掺 ZrO_2 的 SnO_2 更是制造 H_2S 气敏元件的理想材料。这种材料遇到 H_2S 气体会降低电阻率。在180℃左右，空气中 10×10^{-6} 的 H_2S 气体就可以使电阻率降低300倍。在200℃以上，这种敏感材料对空气中的 H_2S 和氮气中 H_2S 具有几乎相同的灵敏度。

半导体 SnO_2 还可以用来制造检测CO、NO_2 和其他有毒气体的传感器。

钠超离子导体（分子式 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ 或 $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$，式中 $0\leqslant x\leqslant3$）是一种可以用来制造 CO_2 传感器的材料。用这种离子导体制作的一种固态电化学传感器，其芯片以铝为衬底，衬底上带 RuO_2 加热器，其电测力（EMF）与 CO_2 的浓度成指数函数的关系，具有优良的 CO_2 敏感特性。这种固体电解型传感器体积小、功耗低，在450℃下的功耗只有大约250 mW。

3）生态农业领域 21世纪的农业将是一个知识密集、技术密集的领域。目前，传感器技术已在温室农业、农田和果园、农业生物学，以及农药残留物的检测等方面得到了广泛的应用。利用现代传感器技术，可以对温室的温度、湿度、光照和CO_2浓度等实行网上自动监控。对农药残留物的检测其实也是一个环境保护问题。

传感器材料是新材料领域的核心之一，对信息技术、生物技术、能源技术等高新技术的发展和农业、制造业等传统产业的改造起着重要的推动和支撑作用，同时也是21世纪人们珍惜生命、改善环境的一切努力所倚重的对象。传感器材料种类繁多，用途广泛，且可开发的空间很大，正在形成一个规模宏大的高技术产业群，有着十分广阔的市场前景和极为重要的战略意义，是21世纪世界各国新材料领域的发展重点之一，更是世界各国高新技术发展战略的一个热点。新世纪传感器技术发展趋势所反映的一个基本事实是：传感器技术已不再仅仅是电子工程师和材料工程师所关心的事情，而越来越具有多种学科交相渗透，相互交叉的特点，因而需要各行业专业人士的密切合作和共同努力。同时，作为研究和开发传感器材料的工程技术人员，也更需要扩充知识，不断增进对传感器应用各相关学科和领域的了解。只有这样，才能适应传感器技术日新月异发展的需要。

编写：陈治明（西安理工大学）

第 2 章 光电导材料

众所周知，人们了解世界的一般途径是通过自身的感觉器官去获得外界信息，其中绝大部分信息取自于眼睛的观测。诸如古代人们观天象而事农耕、察火色而冶铜铁等都是通过人们的视觉来获取外界信息的。然而，随着社会的进步和发展，人们希望能获取的信息数量不断增多，范围也不断扩大，许多信息仅靠人类的视觉是难以获取的。例如人类的视觉无法感觉可见光谱之外的信息，即使对可见光范围内的相关信息，仅凭人类的眼睛也很难达到所需要的分辨程度。因此，随着科学技术的发展和进步，人类梦寐以求的既与人类视觉相类似，又具有高分辨本领和宽适用范围的光敏传感器应运而生。

光敏传感器是所有传感器中应用最为广泛的一种，在传感器技术中占有极其重要的地位。首先，它可以轻而易举地测量人类视觉所无法感知的物理量，如紫外线、红外线等；其次，与人类视觉相比，光敏传感器对光信息的响应时间短、分辨精度高、应用范围广，如红外阵列探测器可分辨出百万分之一摄氏度的温度变化和形成各种温差的图像等。又如在检测可见光方面，人眼的视觉残留约为 0.1 s，而光敏晶体管的响应时间可短到 1 纳秒（ns）以内。最后，光敏传感器还可以把人们所不能看到的物体通过数据处理变为视觉图像。如 CT 能把人体的内部形貌用断层图像显示出来等等。光敏传感器在检测精度以及适用范围方面的优越性，使其被广泛地应用于宇宙探索、海洋开发、环境保护、灾情预报、广播电视、自动控制、生命科学等科学技术研究领域以及人民群众的日常生活之中。

总的来说，光作用于物体时所表现出的现象不外乎有三种，即光被吸收、光被反射或光被透过。对于导电物质（如金属），光几乎在进入其表层时就被吸收掉或反射掉；对于绝缘体，如果材料结构均匀，不会产生强烈的光散射作用，则光大多能从中透过。所以，一般来说，导体和绝缘体没有很多或很强的光效应。然而，半导体则不然。由于它的禁带宽度（0~3.0 eV）与可见光光子能量（1.6~3.1 eV）大体相对应，入射光可以在半导体体内被部分吸收，从而产生一系列较强的光效应。而这些主要以各种光电效应表现出来的光效应，正是半导体材料能作为传感器技术中最重要的光敏传感器的基本材料而广泛应用的主要原因。半导体光敏传感器因具有体积小、重量轻、灵敏度高、功耗低、便于集成等特点而受到广泛重视。

一般来讲，光敏传感器是利用材料的固有特性或经过二次开发的功能特性，再经过精细加工而制成，所以没有好的光电材料就不可能有好的光敏传感器。

众所周知，制作一种传感器一般都有很多敏感材料可供选择，同时一种敏感材料又可能对很多信息都具有不同程度的敏感特性，所以光敏传感器所涉及的材料问题十分错综复杂。再加目前光敏传感器需要处理的波长早已超出了可见光的波长范围，从紫外、可见直到红外，几乎覆盖了整个电磁波的波谱范围。这就导致所用的材料范围也相应地展宽，包括了半导体材料、陶瓷材料以及有机材料等。

由于大多数光敏传感器都是在光电导效应或光生伏特效应的基础上制成的，因此本章首先从与光敏传感器相关的物理效应出发介绍在光敏传感器中一些常见的光电导材料的特性及其应用。

1 光敏传感器的基本物理效应

光照射到某些物质上，引起物质的电性能发生变化，这类光致电变的现象统称为光电效应。近代物理学已确认光具有波粒二象性，在与物质相互作用时，会更明显地表露它的粒子（光子）特征。从微观看来，光电效应的本质乃是光子与电子相互作用的结果。二者相互作用，各有所变：对于光子，它或被吸收，或改变频率和方向。对于电子，必发生能量和状态的改变，从束缚于局域的状态转变到比较自由的状态，因而导致物质电性能的变化。光电效应一般分为外光电效应和内光电效应。内光电效应也叫光电导效应，是影响光敏感材料敏感特性最主要的效应之一。

1.1 光电效应

1887 年德国物理学家赫兹（H·R· Hertz）在证实麦克斯韦所预言的电磁波存在的实验研究时偶然发现，用紫外光照射金属电极，容易导致电极之间电火花的发生。一年后，霍耳瓦克斯（W Hallwachs）证明，电火花的发生是由于出现带电粒子的缘故。后来，人们知道这种粒子就是电子，而且还发现不仅紫外线可以从金属照出电子、X 射线、可见光等也有这种本领。后来人们把这种在光照射下导致金属表面有电子逸出的现象称为光电效应，也叫做外光电效应或光电发射效应。把由于光照射而从金属表面逸出的电子称为光电子。

（1）单光子光电效应

1899—1902 年，赫兹的助手勒纳德利用各种频率和强度的光，对光电效应进行了系统的实验研究。发现了三条实验规律：

1）每种金属都存在一个最小的频率 ν_0，称为该金属的红限频率。当照射光的频率 ν 小于 ν_0 时，不管光强多大，照射时间多长，都不产生光电子。

2）当照射光的频率 ν 大于 ν_0 时，从光开始照射到光电子逸出的时间间隔在 ns 内，而且光电子的动能与入射光的频率 ν 成正比，与发光强度 I 无关。

3）单位时间内逸出金属表面的光电子数与发光强度 I 成正比，与光的频率 ν 无关。

按照经典电磁理论，金属中的电子在光的电场作用下做受迫振动，单位时间内得到的能量与电场振幅的二次方（即发光强度 I）成正比，因此对任何频率的光，只要发光强度足够大，电子经过足够长时间的能量积累，总能够克服金属表面对其的束缚能 W_0 而脱离金属成为光电子。因此，不应有所谓的红限频率，光电子的动能应与发光强度 I 成正比，也应与时间累积有关。显然这些结论和上述实验事实相矛盾。

1905 年，爱因斯坦从普朗克解释黑体辐射时所提出的辐射能量量子化的假设得到启示，意识到光电效应是光粒子性的体现，于是提出了光量子（光子）假说。根据爱因斯坦的光量子理论，一束频率为 ν 的光便是一束单个粒子能量为 $h\nu$ 的光子流，其中 h 为普朗克常数。当光照射到金属表面时，光子与束缚于金属表面的电子相作用，一个光子的能量一次性地被一个电子完全吸收。如果这个光子的能量大于或等于金属表面对电子的束缚能 W_0，该电子就能脱离金属表面的束缚而被发射到金属之外的真空之中。这就是光电子发射。按照能量守恒定律，一个光电子发射过程中的光子和电子的能量需满足下列方程



$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + W_0 \quad (14.2\text{-}1)$$

式中，m 是电子的惯性质量；v 是电子进入真空之后的速度；W_0 又称为金属的逸出功或功函数，它代表将金属中的一个电子发射到真空之中需要的最低能量。这个方程被称为爱因斯坦方程。利用爱因斯坦方程，可以很容易地解释光电效应的实验规律，使光电效应的机理变得简单而清晰。此后，美国著名物理学家密立根（Millikan.R.A.）花了 10 年时间，克服了不少困难，验证了爱因斯坦方程，并准确地测出了普朗克常数，宣告光子的存在是无可置疑的。后来的实验也证明，除金属外，半导体或其他固体也一样可以在光照情况下发生光电效应，而且爱因斯坦方程对这些材料同样成立。

某种物理效应的发现，最终总是导致技术上的应用。1930 年，根据光电效应原理制备的光电转换器件——光电管开始实用化，经过不断的改进，制造出了适合于不同频段的光电管。在光电管研制的过程中，人们发现的一个关键问题是需要适宜的光电阴极材料；另一个重要问题是提高光电转换灵敏度。因此，为了获得性能优良的光电管，除了从阴极材料上想办法以外，就是将光电管充以电离电位低的气体，利用光电子与气体发生碰撞电离的雪崩过程来放大光电流。充气光电管较真空光电管的光电流可增大 10 倍。但对于弱光探测，光电管的电流仍然太微弱，于是后来又研制出了光电倍增管（PMT）等。经过科学家们几十年的努力，虽然当时利用光电效应制作的真空光电管和充气光电管曾在自动控制和检测技术中显露辉煌，不过现在大多被小巧玲珑的半导体光敏二极管或三极管所取代。但由真空光电子管衍生出来的光电倍增管却始终是将弱光信号转变成较强电信号的不可缺少的光电转换功能元件，广泛使用在众多的高新探测技术领域中，如各种光谱仪、光子计数仪、表面分析仪等。其中，通道式电子倍增管（CEM）由于增益高、功耗低、结构简单小巧、响应快、多功能等优点更受科技工作者欢迎。它可直接探测光、电子、离子、中性粒子、软 X 射线及 α、β、γ 射线等，已被广泛用于人造卫星或航天器等各种高科技领域，成了捕捉高速瞬变现象的有用工具。

(2) 多光子光电效应

爱因斯坦的光子假设和爱因斯坦方程成功地解释了外光电效应。但随着强度大、单色性好的激光器的问世，出现了一些新的情况。1963 年 Ready 等人用激光作光电发射实验时，发现了与爱因斯坦方程偏离的奇异光电发射。1968 年 Teich 和 Wolga 用 GaAs 激光器发射的 $h\nu = 1.48$ eV 的光子照射逸出功为 2.3 eV 的钠时，发现光电流与发光强度的二次方成正比。按爱因斯坦方程，光子的频率处于钠的红限频率以下，不会有光电子发射。然而新现象却发生了，不但有光电子发射，而且光电流不是与发光强度成正比，而是与发光强度的二次方成正比。于是，人们设想光子间进行了“合作”，两个光子同时被一个电子吸收，而使其得以跃过表面势垒。这种过程被称为双光子光电发射。后来，进一步的实验表明，可以两个、多个甚至几十个光子同时被一个电子吸收而导致光电子发射，称为多光子光电发射。人们推断，n 光子的光电发射过程的光电流似乎应与发光强度的 n 次方成正比。

关于多光子光电效应的研究涉及光的本质、光与物质、光子与光子相互作用的过程，涉及材料内部的原子结构等基本问题，在红外探测、光化学反应的探测、受控热核反应等领域都有重要意义。

1.2　光电导效应

上面所介绍的受光物体向真空发射电子的现象，称为外光电效应。外光电效应主要发生在金属中。另外有些物质如半导体，被光照射时可能不向外发射电子，但电导率却会发生变化或产生电动势。这类现象称为内光电效应。实际上，材料的光敏感特性是内光电效应的主要起因。内光电效应又可分为光电导效应和光生伏特效应两种。它们的产生是来自于材料因吸收光子后，其中的载流子浓度发生了改变，或者说是由于光照而产生了附加的自由电子和自由空穴（光生载流子）的缘故。

(1) 半导体的光吸收

光在材料中传播时会发生衰减现象，其原因是传播过程中一些光子被材料吸收。设光沿 x 方向传播，在 $x = 0$ 处的发光强度为 I_0，光在材料中传播一段距离 x 后，其发光强度会因材料的光吸收而下降为 $I(x)$，它遵循如下规律

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (14.2\text{-}2)$$

即发光强度会因光吸收而呈指数关系下降。式中，α 为吸收系数。

当光在材料中传输了一段距离 $d = 1/\alpha$ 后，其发光强度衰减为原来发光强度的 1/e。人们常把这时的传播距离 d 称作光的穿透深度。这样，吸收系数 α 在数值上正好等于穿透深度 d 的倒数。通常用吸收系数 α 表示光吸收的程度，用穿透深度 d 表示光线在材料中的渗透状况。一般来说，吸收系数 α 与入射光的频率或波长有关，入射光的波长越短，穿透深度越浅，光的吸收系数便越大。半导体材料通常可以强烈地吸收满足一定条件的光能，吸收系数大约是 10^5/cm 的量级。

理想半导体在绝对零度时，价带完全被电子占据，价带的电子不能被激发到更高的能级。但当用光子能量大于或等于其禁带宽度 E_g 的光照射半导体时，价带电子吸收了入射光子的能量，就能从价带跃迁到导带，从而产生电子-空穴对，如图 14.2-1 中 a 过程就是这种情况。这种导致电子从价带到导带的跃迁所发生的吸收过程称为本征吸收。对非理想状态的半导体，其禁带之中可能存在有能束缚电子或空穴的能级。在绝对零度，电子的束缚能级一定束缚有电子，空穴的束缚能级一定束缚有空穴。这时，若有光子能量大于或等于束缚能级与带边（导带底或价带顶）能量之差的光入射到半导体中，就会引起电子从其禁带中的束缚态向导带激发，或空穴从其禁带中的束缚态向价带激发，如图中的过程 b 和 c 所示。这些束缚能级通常是由杂质引起的，因而将这种类型的吸收过程称为杂质吸收。半导体中的吸收过程还有激子吸收、自由载流子吸收和晶格吸收等，但在光电效应的实际应用中起主要作用的是本征吸收和杂质吸收。

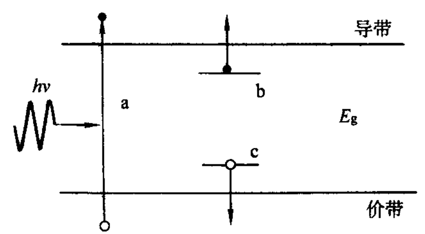


图 14.2-1　半导体材料的光吸收

对于硅材料，本征吸收的吸收系数比非本征吸收的吸收系数要大几十倍到几万倍，一般情况下只考虑本征吸收。本征吸收发生的前提条件要求光子的能量大于（至少等于）半导体材料的禁带宽度 E_g，即

$$h\nu \geqslant h\nu_0 = E_g \quad (14.2\text{-}3)$$

式中，$h\nu_0$ 为可以导致本征吸收形成的最小的光子能量。

当入射光的能量小于 $h\nu_0$（即频率低于 ν_0 或波长大于 λ_0）时，不可能产生本征吸收。吸收系数会迅速下降。与临界频率 ν_0 相对应的临界波长 λ_0，一般称为半导体材料本征吸收的长波限，长波限的波长

$$\lambda_0=\frac{c}{\nu_0}=\frac{hc}{E_g}=\frac{1.24}{E_g} \tag{14.2-4}$$

式中，c 为真空中的光速。因此，半导体材料的禁带宽度不同，则其本征吸收长波限也不同。表 14.2-1 列出了部分本征光电导材料的禁带宽度和长波限。

从表 14.2-1 可以看出，大多数本征光电导材料长波吸收限都在近红外区，例如 Ge、Si、GaAs 等，但长至中、远红外，短至蓝光甚至紫外的半导体材料也不乏其例。这说明半导体家族是应用最广泛的光敏传感器材料。

表 14.2-1　部分本征光电导材料的禁带宽度和长波限

材料名称		跃迁形式	温度/K	禁带宽度/eV	长波限/μm	材料名称		跃迁形式	温度/K	禁带宽度/eV	长波限/μm
Ⅳ	Ge	间接/直接	300/300	0.62/0.81	1.5/	Ⅱ-Ⅵ	ZnS	直接	300	3.68	0.34
	Si	间接/直接	290/42	1.09/3.4	1.1		ZnSe	直接	300	2.6	0.47
Ⅳ-Ⅳ	6H-SiC	间接	4.2	3.024	0.41		ZnTe	直接	300	2.4	0.52
Ⅲ-Ⅴ	GaAs	直接/间接	300	1.435/1.86	0.92/		CdS	直接	300	2.4	0.51
	AlAs	直接/间接	300	2.90/2.13	0.43/		CdSe	直接	300	1.7	0.72
	GaP	直接/间接	300	2.65/2.26	0.55/		CdTe	直接	300	1.4	0.88
	GaN	直接	300	3.7	0.33		HgSe	直接	300	0.2	6.2
	InP	直接	300	1.351	0.91		HgTe	直接	300	0.02	6.2
	AlP	直接	300	2.45	0.51	Ⅳ-Ⅵ	PbS	间接	300	0.39	2.9
	InSb	直接	300	0.17	7.3		PbSe	间接	300	0.27	4.59
	ZnO	直接	300	3.3	0.37		PbTe	间接	300	0.33	3.76

同样道理，对于掺杂半导体材料，能引起杂质吸收的光子最小能量应等于杂质的电离能 E_i，即 $h\nu_0=E_i$。与本征吸收一样，也存在一个对应的长波限（有时称为截止波长）$\lambda_0=hc/E_i$，由于杂质电离能比禁带宽度 E_g 小，所以这种吸收一般出现在本征吸收限以外的长波区。不同的 E_i 有不同的长波吸收限λ_0，也就是说，只要在半导体中掺以合适的杂质，那么杂质吸收可以在很宽的波段内发生。例如通过锗掺杂，可以制成截止波长约为 10～150 μm 范围的快速和高灵敏探测器的材料。

(2) 半导体的光电导效应

当有适当波长的光照射半导体时，半导体吸收能量大于或等于禁带宽度的入射光子的能量，通过本征激发产生电子-空穴对，使载流子浓度增加，电导率增大。这种由光照引起电导率增大的现象称为半导体的光电导效应。

无光照时，半导体材料的电导率为

$$\sigma_0=e\ (n_0\mu_n+p_0\mu_p) \tag{14.2-5}$$

式中，n_0 和 p_0 表示平衡载流子浓度；μ_n 和 μ_p 分别为电子和空穴的迁移率。有光照时半导体的电导率为

$$\sigma=e(n\mu_n+p\mu_p)=e[(n_0+\Delta n)\mu_n+(p_0+\Delta p)\mu_p] \tag{14.2-6}$$

式中，Δn 和 Δp 分别表示光照引起的电子和空穴浓度的增量，这部分载流子在半导体物理学中被称为非平衡载流子或额外载流子。于是光照所导致的电导率增量

$$\Delta\sigma=\sigma-\sigma_0=e\ (\Delta n\mu_n+\Delta p\mu_p) \tag{14.2-7}$$

电导率增量 $\Delta\sigma$ 也简称光电导，相应地把无光照时的电导率 σ_0 称为暗电导。同时把

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}=\frac{\Delta n\mu_n+\Delta p\mu_p}{(n_0\mu_n+p_0\mu_p)} \tag{14.2-8}$$

称为光电导的相对值。

人们常把具有光电导效应的物体称为光电导体或光电导材料。一般来说每一种半导体或绝缘体均有一定的光电导效应。但只有其中一部分材料，经过特殊处理，掺进适当的杂质后，才有明显的光电导效应。

当满足一定条件的光照射到如图 14.2-2 所示的光电导体上时，光生载流子不断产生，同时也不断复合。从产生到复合所用的时间称为寿命，如果用平均值 τ_n 和 τ_p 分别表示光生载流子中电子和空穴的平均寿命，则光生载流子浓度的增量为

$$\Delta n\equiv f\tau_n,\ \Delta p\equiv f\tau_p \tag{14.2-9}$$

式中，f 表示单位时间内在光电导体单位体积中所产生的电子-空穴对数。

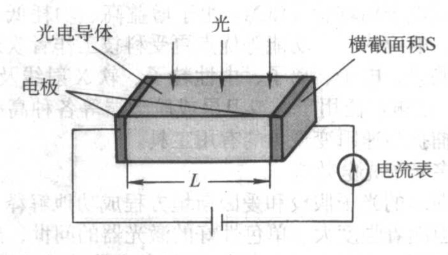


图 14.2-2　光电导体示意图

这些光生载流子在外电场的作用下定向漂移形成电流。电流增量 ΔI 为

$$\Delta I=\Delta\sigma\frac{U}{L}S=e(\Delta n\mu_n+\Delta p\mu_p)US/L \tag{14.2-10}$$

式中，U 为外加电压；L、S 分别表示光电导体的长度（电极间距）和横截面积。

通常用光电导体的灵敏度反映光电导体对光的敏感程度，其值可用光电导增益 G 来表示。G 的定义为单位时间通过电极间的载流子数与单位时间在光电导体中所产生的电子-空穴对总数之比，即

$$G\equiv\left(\frac{\Delta I}{e}\right)\left(\frac{1}{fLS}\right)=(\tau_n\mu_n+\tau_p\mu_p)U/L^2 \tag{14.2-11}$$

实际上，许多半导体材料在本征吸收中，虽然产生的电子和空穴数目相等，即 $\Delta n=\Delta p$，但并不是所有的光生电子和光生空穴都对光电导有贡献。在它们复合消失之前，只有其中一种光生载流子（一般是多数载流子）在较长时间内以自由状态存在，而另一种载流子往往刚一产生就被禁带中的一些能级（陷阱）俘获而处于束缚状态。于是就有 $\Delta n\gg\Delta p$ 或 $\Delta n\ll\Delta p$。但就半导体而言，通常是电子的迁移率比空穴的大，从而有 $\tau_n\mu_n\gg\tau_p\mu_p$，故上式近似为



$$G = \tau_n \mu_n V / L^2 \qquad (14.2\text{-}12)$$

由式（14.2-12）可以看出，光电导体载流子（电子和空穴）寿命越长，迁移率越大，其灵敏度（光电流或光电增益）就越高，而且光电导体的灵敏度还与电极间距 L 的二次方成反比，通过缩短电极间距 L，也可以提高光电探测器的灵敏度。这些对光电导材料的选取和光导型光探测器的设计有很大的参考意义。

对于掺杂半导体，如 N 型半导体，在价带和导带之间的禁带中，靠近导带底附近存在一个施主能级。在温度比较低时，施主杂质电离度较低。此时，如果用光子能量 $h\nu$ 大于施主电离能（E_C-E_D）的光辐照之，帮助被施主能级束缚的电子摆脱束缚，跃迁到导带成为自由电子，则一旦有外加电场的作用，这些电子就参与导电，导致材料的电导率增大。同样对低温下的 P 型半导体，也可以像这样用光照的办法提高受主杂质的电离度，提高材料的电导率。杂质能级上的电子或空穴受光照激发的跃迁是电子在杂质能级和允许能级之间跃迁，不是本征跃迁，因此常称这种光电导为杂质光电导或非本征光电导。

杂质光电导与本征光电导有很大差别。主要区别是：

1）两者发生的光谱区域不同。杂质光电导常发生在长波区，而本征光电导是在较短的波长区。

2）本征光电导比杂质光电导强得多。

3）本征光电导通常是双极性的，即两种载流子同时因光而生；而杂质光电导一般呈现单极性，即光照只产生一种载流子。

4）本征光电导与杂质光电导的光生载流子产生率对激发光强度具有不同的函数关系。本征光电导的光生载流子产生率与发光强度成正比，而杂质光电导的光生载流子产生率正比于发光强度和吸收系数的乘积。

5）本征光电导的光吸收深度较浅，杂质光电导的光吸收深度较深。

光电导效应在传感器中最直接的应用就是光敏电阻，又称光导探测器（PC 探测器）。其结构很简单，在一块半导体材料上焊上 2 个电极即成，如图 14.2-2 所示。光照射在光电导体上，产生的光生载流子在直流电源电场的作用下被拉向两极而形成光电流，电流大小可在电流表中显示出来。光电导体常采用薄膜型、厚膜型、块状或棒状。薄膜型是将光电导体材料蒸发、溅射、化学沉积或热分解在绝缘的基片上，经过适当处理而制成有光电导效应的薄膜；厚膜型是将配好的光电导体材料制成浆料，用喷射、印刷、涂敷在绝缘基片上；经过烧结和热处理而得到厚膜光电导体；块状或棒状是用压片或挤制方法将光电导体制成所需的形状。不过为提高光导探测器的响应速度和增大受光面积，多数光导探测器都采用薄膜型或厚膜型。

本征型光电导探测器可以利用具有不同禁带宽度和光电导特性的半导体材料制作，以适应不同的工作波段及性能需要，是常规光电导型探测器优先采用的方式；对于非本征型光电导，由于杂质能级一般较浅，因此往往用它制成工作于中、远红外波段的探测器，这种探测器用于一些特殊场合，器件一般在很低的温度下工作，以避免非本征光电导淹没在热激发产生的电导之中。

一般来讲，具有光电导效应的材料很多，许多绝缘体和半导体都有这个特性。但能否用来制作光导探测器，还要看其响应灵敏度与应用的波长范围。目前用作光导探测器的主要还是一些半导体材料，如硫化镉（CdS）、硒化镉（CdSe）、硫化铅（PbS）、硒化铅（PbSe）、锑化铟（InSb）、非晶硅（a-Si:H）以及三元固溶体 HgCdTe 和 PbSnTe 等。

（3）半导体的光生伏特效应

半导体受光照射产生电动势的现象称为光生伏特效应。光电导效应是通过光照在材料中产生非平衡载流子，从而改变材料的电导率。要在光照下产生电位差或电动势，还需要一种能将正、负载流子在空间上分离的机制。根据产生电位差时载流子分离机制的不同，光生伏特效应又分为 p-n 结光生伏特效应、肖特基势垒光生伏特效应、异质结光生伏特效应、侧向光生伏特效应（Dember 效应）和光磁电效应等情形。下面以 p-n 结光生伏特效应为例简要介绍正、负载流子在空间上分离的机制。

根据半导体物理，当半导体材料形成 p-n 结时，载流子的浓度差使 n 区的电子向 p 区扩散，使 p 区的空穴向 n 区扩散。扩散的结果导致在 p-n 结附近的 p 区一侧出现了负电荷积聚，而 n 区一侧出现了正电荷积聚，即形成了空间电荷区。空间电荷产生了一个方向由 n 区指向 p 区的内建电场，它可分别阻止电子由 n 区向 p 区、空穴由 p 区向 n 区的进一步扩散，但却能驱使 n 区空穴（少数载流子）和 p 区电子（也是少数载流子）分别向对方区域漂移，即载流子的漂移运动方向正好与它的扩散方向相反，所以电场越强，受电场牵引的向反方向运动的电子和空穴也就愈多，最后达到一个稳定状态。此时电子和空穴的扩散流等于它们的漂移流，即通过 p-n 结区的净电流为零。这时 p-n 结上的电位差 U_D 为

$$U_D = \frac{1}{q}\left(E_{F_n} - E_{F_p}\right) \qquad (14.2\text{-}13)$$

即 p-n 结区形成了一个高度为 qU_D 的势垒，如图 14.2-3a）所示。其中，q 为电子电荷，E_{F_n} 和 E_{F_p} 分别表示 n 型和 p 型半导体的费米能级。

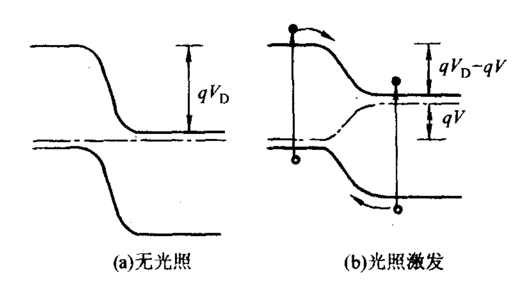


图 14.2-3　p-n 结能带图

设入射光垂直 p-n 结面，且光子能量大于半导体的禁带宽度。如果结较浅，光子将进入 p-n 结区，甚至更深入到半导体内部。通过本征吸收在 p-n 结两边产生电子-空穴对。一般来说，在光激发下少数载流子浓度变化很大。p 区的少数载流子是电子，电子如扩散到达 p-n 结区，马上在较强电场作用下进入 n 区边缘；n 区的空穴由于扩散和电场的作用进入 p 区边缘；结区的电子-空穴对也被电场分开，电子到达 n 区，空穴到达 p 区。电荷被分开的结果使得电子和空穴分别在 n 区和 p 区积聚，导致 p 端电势升高和 n 端电势降低，从而使 p-n 结区势垒降低。这实际上相当于向 p-n 结加上一正向电压 U，使 p-n 结的势垒由无光照时的 qU_D 降低至 qU_D-qU，使 n 区和 p 区的费米能级产生相应的位移，如图 14.2-3b 所示。

在 p-n 结开路情况下，由电场分开的非平衡载流子积聚于 p-n 结，最大限度地补偿 p-n 结势垒，建立起最高的光电压，称为开路光电压。在短路时，由内电场分开的非平衡载流子沿外电路流动，不产生电荷的积聚，光生电压为零，这时将得到最大的光电流，称为短路电流。如将 p-n 结与外电路接通，只要光照不停止，就会有源源不断的电流通过电路，p-n 结起了电源的作用。这就是光电池的基本原理。

基于光生伏特效应的光敏传感器又称光伏探测器（PV 探测器），其中包括光电池、太阳电池、光敏二极管、光敏三极管、光敏场效应晶体管、光控晶闸管和光耦合器等。通

过设计和制造工艺，使光电池工作在无外接电源下，则以光伏效应工作；光敏管工作在反向偏压下，则同时存在光导效应和光伏效应。它们输出的光电流与光照强度均具有线性关系。

几乎所有的半导体材料通过适当掺杂和处理后都可被用来根据光生伏特效应原理制作成光伏型光敏传感器件。典型的有pAl_xGa_{1-x}、As-nGaAs、pSi-nGaAs、pGe-nZnSe、pGaAs-nZnSe、$pGa_xAl_{1-x}P$-nGaP、nGaAs-pGe、nSi-nGe和nGe-nGaAs等异质结结构。在太阳能电池和光伏型传感器中，这种异质结构有以下特点：

1）材料选择灵活性大，可以通过组分和组分比的调整，获得对太阳光谱有最大吸收响应的材料。

2）选择宽禁带材料作为异质结的受光面（窗口），让光充分被异质结吸收。

3）可以把结区做得较深，减少表面复合，减少表面薄层电阻带来的损耗。这一方面可以提高转换效率，同时也能减少各种射线的辐射影响。

（4）光电导材料的分类

光电导材料如果按材料种类来分大致可分为三类：一类是半导体材料；一类是陶瓷材料；另外一类是有机高分子材料。其中半导体材料在光敏传感器中使用最多，如锗、硅和Ⅱ-Ⅵ族、Ⅳ-Ⅵ族、Ⅲ-Ⅴ族中的部分化合物等。陶瓷材料中主要包括CdS陶瓷和CdSe陶瓷等。有机高分子光电导材料中主要包括线性共轭高分子材料、带有共轭结构的小分子材料、电子给体和受体组合构成的电荷转移复合物等。

如果按照光电导材料的光谱特性分类，光电导材料可分为：紫外区光电导材料，例如CdS、CdSe和Se系材料等；可见光区光电导材料，例如Se、CdS、CdSe、CdTe、GaAs、ZnS、Sb_2S_3、PbO、Ge、Si等；红外区光电导材料，例如InSb、PbS、HgTe、PbSnTe、HgCdTe、Ge：Hg和Ge：Au等。

2 半导体光电导材料

尽管1783年最初发现的光电导材料是金属硒（Se），但以后的发展表明，半导体才是较理想的光电导材料。作为光电导材料的半导体，可以是单晶，也可以是多晶或非晶。1957年开发的有使用价值的CdS、CdSe光导元件是用烧结方法制成的非晶半导体，有的文献将其称作陶瓷或半导陶瓷。若采用CdS单晶制造光导元件，则灵敏度更高。20世纪60年代发展起来的光导摄像管，采用的也是非晶薄膜半导体，如硫化锑、氧化铅等。但是，差不多所有用来探测弱光的光导元件、光开关都采用单晶，主要原因就是单晶半导体可使器件有更高的灵敏度。基于这些原因，本节主要介绍晶态半导体光电导材料。考虑到非晶硅半导体作为光电导材料也有许多优点，另外它的光电性能特别是材料中的电子态和晶态半导体有很大的差别，因此，我们将其另外作为一节单独介绍。

半导体的电导率介于导体和绝缘体之间，通常为$(10^{-4}\sim10^{9})\ \Omega\cdot cm$，其最大的特点是它的导电性能会随光照等因素的变化而发生明显变化，因此半导体家族成为应用最为广泛的光电导材料。在光敏传感器领域，利用半导体光电导材料，以光电导效应、光生伏特效应和光电子发射等效应为工作原理可制作出众多光敏元件，但无论是根据何种效应制作的任何类型的光敏元件，其光敏感特性都与半导体的物性有十分密切的关系。诸如半导体的带隙状态、禁带宽度的大小、所含杂质的种类、载流子迁移率的大小以及材料中的缺陷状态等都会对光敏元件的光吸收、灵敏度以及光谱响应和光谱分布等带来很大影响。

能够控制半导体材料电阻率的，除了有效掺入的杂质外还有某些晶格缺陷。特别是在一些离子性较强的化合物半导体中，空位可起到非常有效的浅施主或浅受主作用。比如在Ⅱ-Ⅵ族化合物的晶格中，Ⅱ族元素原子缺位后留下的空位V_M起受主作用，Ⅵ族元素原子缺位后留下的空位V_x起施主作用。这些缺陷的形成能一般较低，有的竟低到比材料的禁带宽度还要小。遇到这种情况时，材料的电阻率往往就受到这种低形成能缺陷的限制，难以再用掺杂方法加以控制，因为任何相反极性杂质的掺入，都将产生出等量的这种缺陷而将其补偿。我们把这种效应，即伴随掺杂过程而产生与掺入杂质互为补偿的电活性缺陷（空位）从而使掺杂无效的效应，称作自补偿效应。

由于Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体在光电导体材料中占了相当大的比例，在这些材料的制备和应用中或多或少都会受到自补偿效应的影响。因此，下面以ZnS为例具体分析自补偿效应的机理和过程。

ZnS室温下的禁带宽度E_g高达3.68 eV，而其起施主作用的硫空位V_x因形成能仅为其禁带宽度的0.7倍而很容易形成。因此，不含任何杂质的纯净ZnS也因为硫空位的高密度自然存在而呈n型。若要获得p型ZnS，按常例应掺入受主杂质以补偿空位V_x。但是，一旦掺入了受主杂质，ZnS中原本存在的硫空位V_x所施放的电子就会与受主能级E_A施放的空穴相复合，释放出大小与ZnS禁带宽度相当的能量；或认为新掺入的受主杂质直接俘获硫空位施放的电子，释放出大小与ZnS禁带宽度相近的能量。这个能量大于V_x的形成能，足以将硫原子从体内移向表面，在体内产生新的硫空位，反而将新掺入的受主杂质补偿掉，使有效施主浓度保持不变。

ZnTe的情况与此类似。不过，因为ZnTe中是起受主作用的Zn空位的形成能比其禁带宽度小，所以在对ZnTe进行n掺杂时，掺入的杂质容易被因掺杂而新产生的Zn空位所补偿。因此，ZnTe只能以p型材料的形式存在。有自补偿效应的化合物半导体只能以一种导电类型存在，被称为单极性半导体。除CdTe外，Ⅱ-Ⅵ族化合物大多是单极性半导体。单极性材料难以用来制作pn结器件。因此，Ⅳ-Ⅵ族化合物器件大多采用MIS结构。这些材料有一些共同的特点，即熔点都比较高，其组成元素又往往具有比较高而不等的蒸气压，因此制备符合化学计量比的完美单晶体十分困难，而空位等晶格微缺陷的形成却比较容易。

大体有三种途径可能减弱自补偿效应的影响，实现Ⅱ-Ⅵ族化合物的双极性掺杂。其一是在晶体制备过程中对形成能低的那种空位元素的蒸气压加以严格控制，藉以抑制其产生；其二是靠添加第三种元素以改变系统的相图，避开空位形成的条件；其三是采用离子注入法掺杂。其中第三种方法已取得一些实际效果。

为了对半导体光电导材料有一个轮廓性的认识，图14.2-4示出的是一些常见半导体光电导材料在300 K时的本征吸收系数与入射光波长的关系。

可以看出，当光子能量$h\nu$小于半导体光电导材料的禁带宽度时，α值一般很小；当$h\nu$等于禁带宽度时，本征光吸收开始；$h\nu$大于禁带宽度时，α值的上升很快，只要光子能量比禁带宽度大零点几电子伏，光吸收系数α值就会超过$10^4\ cm^{-1}$。同时，从图14.2-4还可以发现，半导体光电导材料的光吸收可以分为两种类型。一种如GaAs、CdTe、CdS与InP等。这些材料一般具有直接带隙能带结构，本征光吸收开始后，它们的α值上升极为明显，具有陡峭的吸收边。对于这类材料，由于它们的光吸收主要发生在表面，特别适宜做成薄膜型光敏元件；另一种如Si、Ge和SiC等，这类材料一般具有间接带隙能带结构，它们的α值上升较为缓慢。因此，这些材料不太适合用来制作薄膜型光敏元

件，但如果通过增加薄膜的厚度或改用其他设计，同样可以应用在光敏元件之中。这些结果说明，无论是直接带隙半导体材料还是间接带隙半导体材料，都可被用来制备半导体光敏传感器。相比发光器件要求半导体材料必须是直接带隙半导体材料而言，光敏传感器对半导体光电导材料的要求要宽容一些。

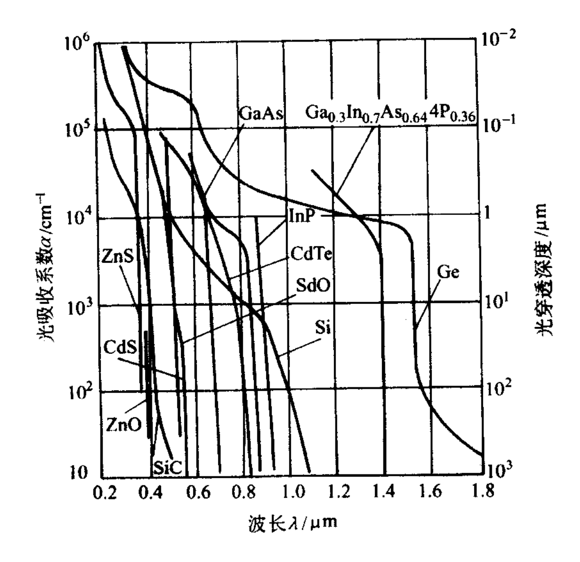


图 14.2-4 常见光电导材料的本征吸收系数与波长的关系

不同半导体材料对光谱的响应程度有很大差别，其光谱特性常用光谱灵敏度来描述。光谱灵敏度是指光电导体在不同波长的单色光照射下的电流灵敏度或电阻灵敏度。如果将光电导体的光谱灵敏度按波长排列并画成曲线，称为光电导体的光谱灵敏度分布。实际中，光谱灵敏度还常用等能量光谱灵敏度和相对光谱灵敏度来表示。

由于不同波长的光具有不同的能量，为了求得在相同能量条件下的光谱灵敏度（即等能量光谱灵敏度），可将上述光谱灵敏度除以相应波长的能量，然后按波长排列并画成曲线。因为测量各个波长的单色光相对应的光谱灵敏度的值比较困难，所以，常把灵敏度分布曲线的最大值定为百分之百；并求出其他灵敏度对这一最大值的相对值，这样画的曲线称为相对光谱灵敏度分布，即

$$K_\lambda = \frac{I_\lambda}{I_{max}} \times 100\% \qquad (14.2\text{-}14)$$

式中，K_λ 是波长为 λ 的单色光的相对光谱灵敏度；I_λ 是单色光为 λ 时的光谱灵敏度；I_{max} 是光谱分布曲线中灵敏度的最大值。

图 14.2-5 是测量所得一些典型的本征光电导的光谱分布曲线，除过特别标示的温度之外，其他结果都是在室温测量所得。从图中可以清楚地看出，不同的半导体光电导材料，因其禁带宽度的不同而对应不同的光谱响应曲线。每一条曲线都有一个峰值，在峰值的长波一侧曲线迅速下降，其原因是只有能量大于材料禁带宽度的光子才能激发产生电子-空穴对，引起本征光电导。在长波部分，当光子能量小于材料的禁带宽度时，就不足以将电子从价带激发到导带，使光电导迅速下降，从而导致相对光谱灵敏度的迅速下降。这样光谱分布就会存在一长波限，长波限和禁带宽度的关系式已在式（14.2-4）给出。但是图中显示曲线并不是垂直下降的。所以，要在实验中具体确定长波限的位置存在一定的困难，通常选取光电导下降到最大值的一半时所对应的波长为长波限。

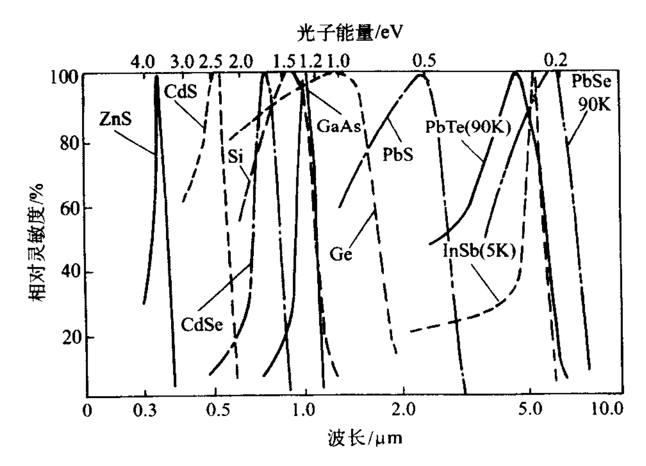


图 14.2-5 一些典型的本征光电导的光谱分布曲线

按理说在峰值的短波一侧，由于光子能量大于禁带宽度，α 值很高，光照几乎全部被吸收，光电导应恒定不变，直到吸收限附近才迅速下降。事实上，从图 14.2-5 可以看到，每条曲线在峰值的短波部分也在逐渐下降。对此可以这样解释，如果光谱曲线是等能量曲线，根据爱因斯坦光量子理论，$E = Nh\nu$，在能量一定的前提下，波长变短则导致对应的光子数目减少，自然会引起光电导的下降。即使是等量子光谱分布曲线，大部分样品的光谱灵敏度在短波部分也都有不同程度的下降，下降所涉及的物理机构相当复杂。但可以肯定，这种下降是由于光生载流子在样品内分布情况改变的结果。波长短，样品对光的吸收系数大，光生载流子主要集中于光照表面。这时表面能级、表面复合与电极等作用可能降低光生载流子量子产额，减少载流子的迁移率与寿命，这些因素都有可能引起光电导的下降。

为了对半导体光电导材料有一个更为全面的了解，下面按照光电导材料的光谱分布，将半导体光电导材料大致分为可见光区光电导材料、红外区光电导材料和紫外区光电导材料三类，分别就材料的主要性质、应用领域及制备方法等作简要介绍和分析。需要说明的是，这样划分并不是十分周全，因为即使是同一材料，也可应用于不同波段的光敏器件中，例如 CdS 既可用在可见光光敏元件中，也可用于探测 X 射线和 γ 射线等方面。更不要说通过对光电导材料的加工处理，有可能使其光敏特性发生截然不同的变化。这样划分的目的，就是尽可能地贴近传感器件的应用。

2.1 可见光区光电导材料

可见光区光电导材料主要有 Se、Si 等元素半导体材料、Ⅱ-Ⅵ族的 CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnTe 以及Ⅲ-Ⅴ族的 GaAs 等化合物半导体材料。其中有的是用来制作光导型光敏元件，有的是用来制作光伏型光敏元件。

（1）硒

在元素半导体中，硒（selenium）是应用最早的光电导材料。硒属于元素周期表中ⅥA 族元素，原子序数为 34，相对原子质量为 78.96。地壳中硒的含量约为 0.0009%，且以硒元素独立存在的矿藏很少，多半以与铜、铅、银、汞、铋等元素形成硒化物的形式存在，因此有的文献称其为稀散化学元素，并因硒呈现金属光泽而将其归类于金属。它的熔点为 217℃，沸点为 684.9℃，密度为 4.81×10^{-3} kg/cm³（20℃）。硒有 6 种同素异形体，其中，红色的玻璃状硒和黑色胶状硒是非晶体；晶体硒又有红色的 α 硒、单斜晶体硒和灰色的六方晶体硒。表 14.2-2 给出了硒在非晶态和结晶态中的四种常见状态的主要性质。

表 14.2-2 硒的主要性质

性质 \ 形态		非晶态		结晶态	
		粉末	玻璃状	单斜晶体	六方晶体
颜色		红	黑	深红	灰或深灰
密度/$g\cdot cm^{-3}$		4.25	4.28	4.46	4.81
熔点/℃		40~50 软化	40~50 软化	170~180	217
热导率/$W\cdot cm^{-1}\cdot K^{-1}$			2×10^{-3}		2×10^{-2}
吸收边(于 $a=10^5\ cm^{-1}$)/mm			~540	~500	~620
光学带隙/eV			2.3	2.5	2.0
电阻率（20℃）/$\Omega\cdot cm$			$10^{13}\sim10^{16}$		$10^4\sim10^6$
热带隙/eV					1.2~1.7
漂移迁移率 /$cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$	电子		5×10^{-8}	2	
	空穴		1.4×10^{-1}	1.3	

硒对可见光吸收系数较高，如图 14.2-6 所示。作为最早用于光电转换器件的光电导材料之一，其最大特点是电导率随光照的强弱变化十分明显，在光照下的导电性能比在黑暗中的导电性能成千倍地增加。因此常被用于制作光电池、摄像靶以及静电复印机、激光打印机的光敏元件（复印鼓或感光鼓）等。

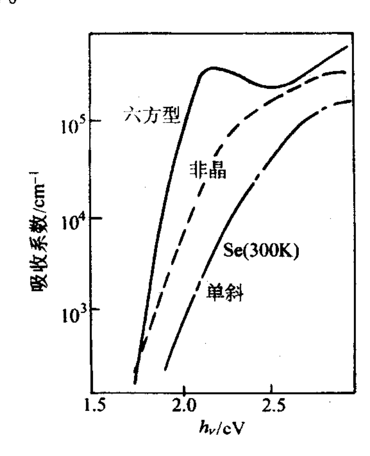


图 14.2-6 Se 的吸收系数与光子能量的关系

但硒的毒性较大，容易对大气、水和土壤等造成环境污染，人体吸入含硒的粉尘，也对健康极为不利，使用时要多加注意。

硒为稀散性元素，常以硒化物形式存在。因此，一般硒的制备方法大多是以重金属冶炼的残渣为原料，采用硫酸化焙烧或纯碱焙烧等方法，把硒化物转变为二氧化硒，再转化成亚硒酸 H_2SeO_3、硒酸 H_2SeO_4 或相应的盐，然后用二氧化硫还原而得到硒；也可用氯化法，先形成氯化物，再经处理转化为亚硒酸。硒可经化学处理、离子交换或由硒化氢热分解而纯化。

高纯硒的制备主要通过对一般硒提纯来获得。提纯方法主要有蒸馏法和氧化-还原沉淀法，后者广泛应用于制备纯度大于 99.992% 的纯硒。其方法是首先向熔融粗硒通氧气氧化，使硒成 SeO_2 挥发并进入吸收罐，与其中的离子交换水生成亚硒酸溶液，然后通入 SO_2，从溶液中沉淀出纯硒。

（2）硅

对于优良的光电导材料，一方面要求它对光照特性（例如强度、波长等）特别敏感，另一方面还要求它对所探测的入射光能产生大的受激吸收。因此直接带隙半导体是最理想的光电导材料。不过，某些间接带隙半导体对一定波长范围的入射光也能产生明显的吸收，同样也是很重要的光电导材料。例如元素半导体硅，它虽是一种间接带隙半导体，但到目前为止仍是应用最为广泛的光电导材料。

硅在元素周期表中也处于ⅥA 族位置，元素符号为 Si，原子序数 14，相对原子质量为 28.08，具有金刚石晶体结构。硅的地球储量仅次于氧，高达 25.8%，主要以二氧化硅或金属的硅酸盐形式存在，最纯的硅矿物是石英和硅石。

半导体技术与工业中目前涉及的硅材料包括单晶硅、单晶硅片、硅外延片、多晶硅、非晶硅、微晶硅、多孔硅以及以硅材料为主的硅基材料如 SOI、GeSi-Si 等。单晶硅材料具有优良的半导体电学性质，室温下的禁带宽度为 1.12 eV，电子迁移率为 1 350 $cm^2/(V\cdot s)$，空穴迁移率为 480 $cm^2/(V\cdot s)$，本征电阻率高达 $2.3\times10^5\ \Omega\cdot cm$。通过向高纯硅中掺入三价元素或五价元素，可分别获得 p 型或 n 型半导体材料。表 14.2-3 列出了掺杂 Si 材料中杂质的电离能。掺杂后电阻率可控制在 $10^4\sim10^{-4}\ \Omega\cdot cm$ 的宽广范围内，能满足制造各种元器件与集成电路的需要。在硅中掺入某些非Ⅲ、非Ⅴ族其他元素也能引起硅的物理性能的改变，满足某些特殊器件的需要。例如在硅中掺金，可以降低其少数载流子的寿命，提高器件的开关频率。此外，硅单晶的非平衡少数载流子寿命较长，热导率较大，化学性质稳定，又易于形成稳定的热氧化膜。在平面型硅器件制造中可以用氧化膜实现 p-n 结的表面钝化和保护，还可以形成金属-氧化物-半导体结构，制造 MOSFET 和集成电路等。目前世界上的半导体器件 90% 以上是用硅材料制作的。半导体材料硅的研制成功与发展，为微电子学及相关的信息技术等产业的形成与发展奠定了基础。半导体硅已成为制造现代电子器件不可缺少的主要基础材料。

表 14.2-3 Si 掺杂光电导材料中杂质的电离能

杂质	电离能/eV		掺杂	杂质电离能/eV	
	受主	施主		受主	施主
B	0.0439		Zn	0.31	
Al	0.068 5		P		0.045
Ga	0.072 3		As		0.0537
In	0.155 4		Sb		0.043
Au	0.5		B		0.070 6

硅材料的本征吸收限为 1.078 μm。光吸收曲线及光谱响应曲线已分别在图 14.2-4 和图 14.2-5 示出。在光电器件应用方面，Si 材料主要用来制备各种光敏元器件、射线探测器（计数管）、红外窗口以及太阳电池等。

单晶硅到目前为止是应用最为广泛、发展最为迅速、工艺最为成熟、制备方法最为完善的一种半导体材料。工业上制备单晶硅方法主要有三种，即直拉（CZ）法、区熔（FZ）法和磁场（MCZ）法。与区熔法相比，直拉法的最大优点是可以制备大直径单晶，而且设备简单，易于操作，掺杂也方便。但由于制备过程中坩埚与材料反应以及加热炉气氛的污染等，造成材料杂质含量大，生长高阻单晶困难。区熔法将区域提纯与晶体生长结合起来，可制取高纯单晶硅。磁场法是在直拉法的基础上采用外加磁场来抑制单晶生长过程中熔硅的流动，平抑温度的波动，从而提高硅单晶的杂质均匀性，降低氧和碳的含量。

多晶硅薄膜是由许多大小不等和具有不同晶面取向的小



晶粒构成（晶粒尺寸一般约在几十至几百纳米量级，大颗粒尺寸可达 μm 量级）。多晶硅薄膜在长波段具有高光敏性，对可见光能有效吸收，又具有与单晶硅一样的光照稳定性，所以公认为是高效、低耗的最理想的光伏器件材料。另一方面，大晶粒的多晶硅薄膜具有与单晶硅相比拟的高迁移率，可以做成大面积，具有快速响应的场效应薄膜晶体管、传感器等光电器件，从而在开辟新一代大阵列的液晶显示技术及微电子技术中具有广阔的应用前景，在太阳电池中的应用更为明显。

制备多晶硅薄膜的方法很多，如化学气相沉积法、液相生长法、激光再晶化法、固相晶化法和热丝法等。

（3）CdS

硫化镉（Cadmium Sulfide）是被人们研究最为深人的可见光波段光敏材料。它俗称镉黄，其化学分子式为 CdS，相对分子质量为 144.476，呈黄色或橘红色。其晶型主要有两种：一种称为 α-CdS，属于六方晶系，密度为 3.91 ~ 4.15 g/cm^3，颜色为柠檬黄橘色，材料结构松散，一般呈粉末状；另一种称为 β-CdS，属于立方晶系，密度为 4.48 ~ 4.51 g/cm^3，颜色为橘红色，材料结构致密。β-CdS 在 20 ~ 900℃ 范围内可转变为六方结构。在高压下，CdS 还可形成氯化钠结构的晶体。CdS 在 100 MPa 下的熔点为 1 750℃；常压下，在氮气中 980℃ 开始升华。微溶于水和乙醇，与酸作用生成硫化氢（H_2S），极易溶于氨水。

实践证明，制造硫化镉光敏元件需要 α-CdS 材料。它在室温下的禁带宽度为 2.41 eV，电子和空穴的迁移率分别为 200 和 20 $cm^2/(V\cdot s)$，相对介电常数为 11.6。

由于硫化镉材料的禁带宽度较宽，纯净的硫化镉材料的电阻率很高，近似于绝缘体。即使在强光照射下，纯硫化镉材料也几乎没有光敏性。也就是说，纯净硫化镉的本征光电导极其微弱，为此，在制造硫化镉光敏器件的过程中，必须进行适当掺杂。实践表明，杂质的种类、性质和数量对光敏电阻的性能起着决定性的作用。如杂质 Cl 在 CdS 中因起提供电子的作用而被称为施主杂质，在 CdS 中掺 Cl 可提高电导率；CdS 中掺 Cu 会形成陷阱小心，它们有较大的俘获截面，可提高空穴寿命，从而使光敏元件的灵敏度得到较大幅度的提高。图 14.2-7 给出了硫化镉光电导体亮暗电阻随掺铜量而变化的曲线。从图中可看出：随着掺铜量的增加，暗电阻迅速增大，而亮电阻则反应较迟缓，直到铜的含量进一步增加至 0.1%（摩尔分数）以上，亮电阻才急剧上升。这就是说，合适的掺铜量，可以得到较大的暗、亮电阻之比。

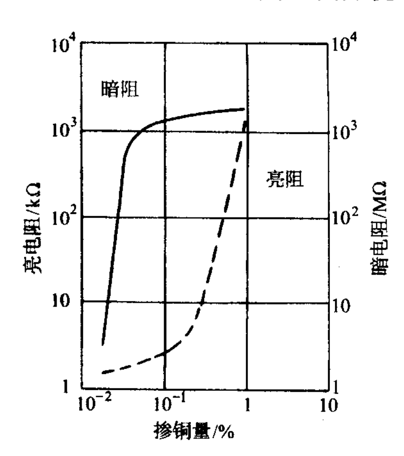


图 14.2-7　CdS 光电导体的电阻与掺铜量的关系

此外，杂质的加入不仅影响到硫化镉光电导体电阻的绝对值，而且也影响到硫化镉光电导体的光谱分布。图 14.2-8 给出在硫化镉光电导体中掺银与铜后的光谱分布。未掺杂的 CdS 的光谱响应峰值波长在 520 nm 处，相对灵敏度也较低。掺入银和铜杂质后，因禁带中出现杂质能级，光谱响应峰值移向长波一侧，且光谱响应的相对灵敏度得以提高。其中掺铜 CdS 的光谱响应峰值波长移至 600 nm 左右。掺银的光谱响应峰值波长移至 550 nm 附近，跟人眼的视感曲线相接近。这点对于要求光电器件的光谱分布与人眼视感曲线相一致的使用场合来说非常重要。例如，电影摄影机、照相机与曝光表中要求“电眼”（即光接收器）不但灵敏度要高，更重要的是要求其光谱分布曲线与人眼视感曲线相一致，这时通过采用掺有适当银和铜杂质的硫化镉光电导体就能较好地满足这种要求。

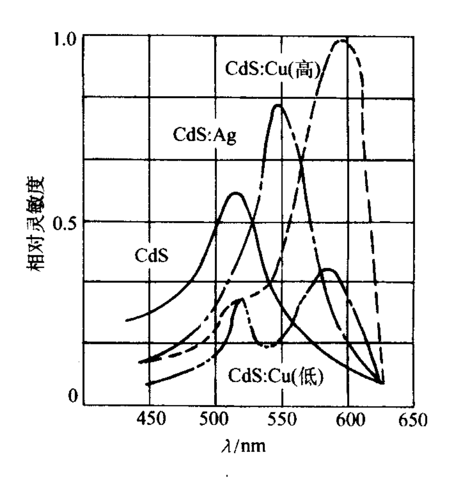


图 14.2-8　掺银和掺铜的 CdS 光敏电阻的光谱

必须指出，掺入适量铜杂质能提高硫化镉光电导体的灵敏度，但过量的铜杂质会使硫化镉光电导体性能不稳定。

通常，硫化镉材料可由硫酸镉（$CdSO_4$）或者氯化镉（$CdCl_2$）通过化学沉淀法来制得，其化学反应式为

$$CdSO_4 + H_2S \longrightarrow CdS\downarrow + H_2SO_4 \qquad (14.2\text{-}15)$$

$$CdCl_2 + H_2S \longrightarrow CdS\downarrow + 2HCl \qquad (14.2\text{-}16)$$

用此方法生成的硫化镉通常是 α-CdS 和 β-CdS 的混合物，尽管晶相会随通入硫化镉溶液中的硫化氢气体的压强、通气时间、硫化镉溶液的温度及 pH 值的改变而改变，但要控制晶型却很困难。为获得 α-CdS 材料，目前可采取以下两种处理方法：

1）将混合晶相的硫化镉溶于浓硫酸中，在 70 ~ 80℃ 条件下连续搅拌 40 ~ 50 小时，可取得粒度达 2 ~ 5 μm 的 α-CdS。

2）将混合晶相硫化镉放在炉中在氮气中焙烧，温度 550 ~ 650℃，时间 10 ~ 30 分钟。焙烧后的硫化镉几乎全都转为 α-CdS。

掺铜、银、氯激活的硫化镉光电导体，对波长在 550 ~ 600 nm 范围内的可见光最敏感。与人眼视感曲线近似，适合于用在照相机、曝光表等场合，但对于钨丝灯、氖灯泡等红光能量很大的光源，却不太有利。如果在制造硫化镉光电导体过程中，在掺铜的同时掺进一定量的硅，可使硫化镉光电导体的光谱响应在可见至近红外部分宽广范围内有较高的灵敏度。如图 14.2-9 所示，以硫化镉为基体，含摩尔质量比为 10^{-5} ~ 10^{-8} 的铜和硅的光电导体在 540 ~ 700 nm 范围内有几乎一样高的灵敏度。

硫化镉掺硅的典型工艺实例如下：将含摩尔质量比为 10^{-4} 的铜的硫化镉粉末 5 g，50 mg 硅单晶和 100 mg 的高纯硫一起封入石英管中，将管内抽成真空，在 900 ~ 1 100℃ 温度下加热几小时，硫和硅反应形成二硫化硅，其中一部分在硫化镉中扩散。然后急剧冷却至常温，取出回收硫化镉即可获得掺有铜和硅的硫化镉光电导体。

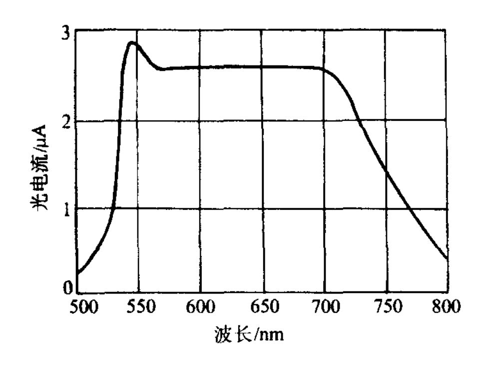


图 14.2-9 CdS:Cu:Si 的光谱分布

掺杂的单晶硫化镉光电导体具有极高的光电灵敏度，其暗电阻和光电阻之比可达 10^6，尤其是它的光谱响应峰值与人眼的光谱响应峰值最为接近，这是 CdS 作为光敏材料较早进入实用阶段的原因之一。

单晶硫化镉的制造方法有升华法、气相法和熔炼法。其中升华法的具体装置很多，有密封系统，也有开口通气流系统。图 14.2-10 是开口通气流升华法生长硫化镉单晶装置的示意图。硫化镉粉末放在石英舟中，电炉温度升至 1 050 ~ 1 150℃，使硫化镉粉末升华。载气将硫化镉蒸气带到炉子低温区，这里插入一用氮气流冷却的曲管，称为冷却器，硫化镉晶体在冷却器表面上和石英管壁上生长。

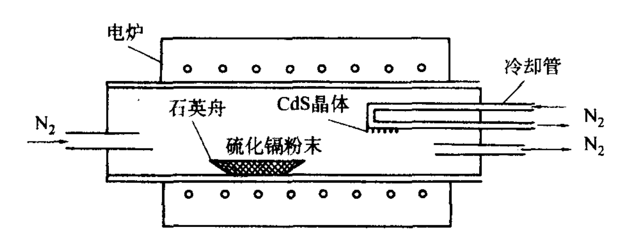


图 14.2-10 升华法生长硫化镉单晶的装置示意图

实验证明：在冷却器的不同温度区域可以生长出不同的硫化镉单晶。在 950 ~ 1 050℃ 的区域中常生长出杆状的晶体；在 880 ~ 980℃ 的区域常生长出片状单晶；在 800 ~ 850℃ 的区域中常生长出带状晶体；在 650 ~ 780℃ 的低温区域中则生长出针状晶体。

实际中，由于硫化镉单晶较难制成，因而使用时大多用其粉末、多晶烧结体或薄膜。可用丝网印刷或喷涂后烧结的方法制成薄膜，主要用于光敏电阻器、太阳电池、电致发光和压敏器件。多晶的制造方法有烧结法、粉末压制法和真空蒸发法。

(4) CdSe

硒化镉（Cadmium Selenide）被认为是Ⅱ-Ⅵ族化合物中对可见光响应极好的光电导材料之一。分子式为 CdSe，相对分子质量为 191.36，熔点为 1 350℃。与硫化镉类似，硒化镉也有两种晶体结构，一种是立方结构的 β-CdSe，另一种是六方结构的 α-CdSe。其中，六方结构的 CdSe 常温下呈深灰色，具有直接能带结构，室温下的禁带宽度为 1.70 eV，长波吸收限为 720 nm，电子和空穴的迁移率都较大。同时 CdSe 晶体的密度较大，与低能光子之间有较强的光电作用，对 X 射线和 γ 射线有较高的阻止能力。另外，CdSe 晶体的物理化学性能稳定，不易潮解，其机械强度适中，加工性能较好。因此，CdSe 是一种性能优良的传感器材料，可被用来制作光导摄像管靶、光电池、光二极管、X 射线探测器、γ 射线探测器和可见光探测器等光电传感器件。

CdSe 和 CdS 之间有良好的互溶性，因此可以根据需要任意改变配比，以获得性能介于 CdS 和 CdSe 之间的各种光电导体。CdS 的光谱分布比较接近人眼视感曲线、温度系数较小、稳定性好，而 CdSe 灵敏度较高、响应速度较快，但光谱分布峰值在红光部分，温度系数较大。若将两者按适当比例混合制成固溶体，则可获得光电导性能更为优越的光电导材料。图 14.2-11 给出了 CdS 和 CdSe 在不同配比情况下所得到的光谱响应曲线，显示硫化镉与硒化镉固溶体的光谱峰值可在 520 ~ 730 nm 范围内变动。表 14.2-4 列出了 CdS、CdSe 及其固溶体的光敏特性。

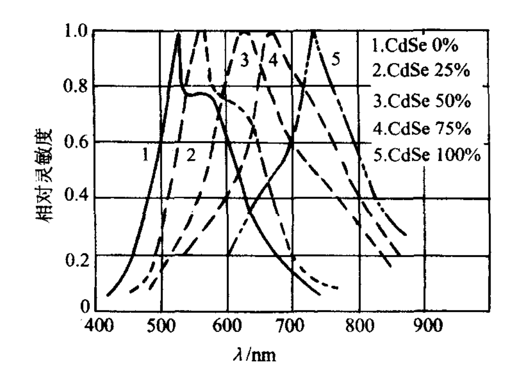


图 14.2-11 CdS-CdSe 固溶体的光谱响应特性

表 14.2-4 CdS、CdSe 材料的光敏特性

材料	灵敏度	响应时间 /μs	响应波长 /μm
CdS（光敏电阻）	0.1 A/lm（单晶） 50 Al/lm（单晶）	10^5 ~ 10^6	0.5 ~ 0.8（RT）
CdSe	50A/lm	500 ~ 10^6	0.5 ~ 0.8（RT）
CdS:Cu	约 100%（相对）		0.5 ~ 0.9
CdS-CdSe	约 100%（相对）		0.3 ~ 1.0
CdS-ZnS	约 100%（相对）		0.23 ~ 0.53

CdSe 单晶体的制备方法与制备 CdS 单晶的方法类似，有气相法、升华法和熔体法。由于其熔点相对较高，在高温时容易离解为气相分子，因此大尺寸 CdSe 单晶难以用常规的熔体法生长，限制了 CdSe 探测器的研究进展。目前，单晶 CdSe 制造方法主要以气相法和升华法为主。

(5) 硫化锌

硫化锌（Zinc Sulfide）是近年来颇受关注的Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体材料，其晶型有立方结构（闪锌矿）的 β-ZnS 和六方结构（纤锌矿）的 α-ZnS。自然界中以白色粉末状固体形式存在的一般是 β-ZnS。在 1 298℃ 温度时，β-ZnS 可以转变成为 α-ZnS。ZnS 在水中溶解度很小，但溶于盐酸，不溶于乙酸。固态 ZnS 受波长短于 335 nm 的紫外线、阴极射线、X 射线和 γ 射线的辐照，或受电场激发时会发射出光子，是一种很好的发光材料。其可发射光覆盖了从可见到紫外的整个光波段。掺入不同的激活剂（铝、铅、锰、铜、银和氯等）可得到从蓝色到橙色的多种颜色发光，主要用于发光显示屏。目前在多色化方面，还存在着蓝光强度不足等问题。

硫化锌因其具有优良的发光性能而受到关注，但从光敏材料角度出发，我们最关心的是它的光电导特性。在Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体材料中，ZnS 材料的禁带宽度最大，室温下为 3.68eV，又具有直接带隙能带结构，作为光电导体，其光吸收长波限为 340 nm。从图 14.2-4 可以看出，由于 ZnS 的宽



禁带特点，使其在可见光区域以及在 3 ~ 5 μm 和 8 ~ 12 μm 的红外大气窗口波段均具有较高的透过率。但对于紫外光，却具有很强的吸收能力，吸收系数 α 的值一般为 10^5 ~ $10^6 cm^{-1}$。图 14.2-5 显示 ZnS 具有较高的短波灵敏度，特别适合用作紫外光探测器。

硫化锌和硫化镉可以任何比例组成混晶，且混晶的晶格常数、禁带宽度以及光谱响应等都会随着镉含量（x）的变化而变化。图 14.2-12 给出了（$Zn_{1-x}Cd_x$）S 的禁带宽度 E_g 与 Cd 含量 x 的关系曲线。随着镉含量 x 的增加，（$Zn_{1-x}Cd_x$）S 的禁带宽度 E_g 从 ZnS 的 3.68 eV 线性地变化到 CdS 的 2.4 eV。图 14.2-13 是硫化锌与硫化镉混晶多晶光电导体的光谱分布图。从图中可以看出，多晶的组成比例不同，它们的光谱分布也不同。随着 CdS 含量的增加，光谱响应峰值相应地从 ZnS 的 340 nm 处逐渐变化到 CdS 的 520 nm 处。根据这种变化特点，可以用其制作出对可见光的短波区域乃至紫外区域响应敏感的光敏传感器。

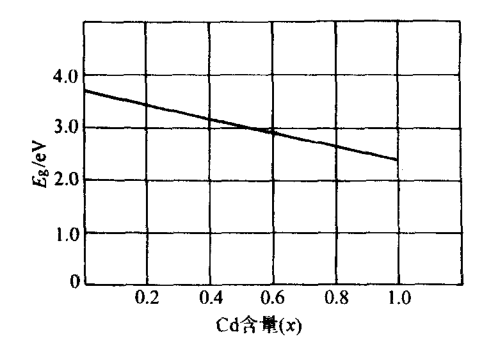


图 14.2-12 （$Zn_{1-x}Cd_x$）S 的禁带宽度 E_g（x）

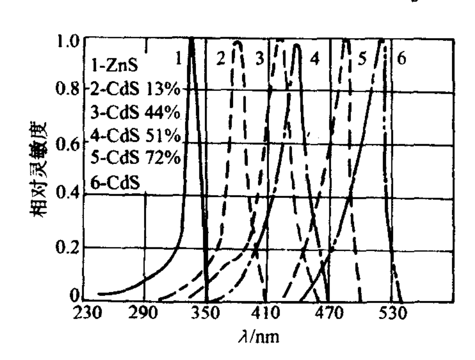


图 14.2-13 CdS 与 ZnS 混晶多晶的光谱分布

制作硫化锌-硫化镉混晶多晶的方法很多，最简单的方法是将一份硫化锌与九份硫化镉混合，用氮气保护，在 750℃条件下烧制 6 h，将烧结体球磨后放入坩埚中再在氮气中以 1 000℃烧制 3 h，这样可得到密度约为4.69 g/cm^3、粒径为 15 μm 左右的固溶体光电导材料。

(6) 硒化锌

硒化锌（Zinc Selenide）为亮黄色晶体，分子式为 ZnSe，主要有两种晶型，即高温稳定相六方纤锌矿结构和常温稳定相立方闪锌矿结构，二者的转变温度在 1 425℃附近。在高压条件下（10.2 ~ 13.4 GPa），ZnSe 还可形成 HgS 型的晶体结构。ZnSe 是人们认为较好的一种制备蓝绿色激光器的材料。因为从材料的能带特性上看，ZnSe 具有直接跃迁型能带结构，室温下的禁带宽度为 2.7 eV，发光波长在蓝紫光范围内，且发光效率较高，对波长范围为 0.52 ~ 20 μm 的光具有良好的透射性能，基本覆盖了可见至红外波段范围。同时，ZnSe 还具有较大的激子束缚能，激子发光可以在室温下发生。因此，近年来 ZnSe 一直是研究蓝绿光的热门材料。从集成光电子学的角度看，ZnSe 与 GaAs 的晶格失配仅为 0.27%，所以易在 GaAs 衬底上生长高质量的 ZnSe 薄膜，进而实现光电子器件集成。但在掺杂特性方面，ZnSe 材料有较强的自补偿效应，导致在通常条件下，ZnSe 往往只能呈现 n 型导电，很难通过双极性掺杂制备 PN 结。

ZnSe 用作光电导材料的报道不多，但从原理上来讲，它的禁带宽度为 2.7 eV，本征吸收限应在 459 nm 左右，如果用其制作光导型探测器，应该对可见光的短波区域较为敏感。

目前作为光电材料使用的 ZnSe，基本上采用以下三种方法获得。一是将 ZnSe 粉末经热压、烧结等工艺制备成多晶或致密粉体，用作红外热成像与激光装置的透射窗口；二是用化学气相沉积（CVD）法或其他外延生长技术得到 ZnSe 薄膜或晶片用作蓝色发光器件；三是将 ZnSe 粉末用升华法或其他方法制备块状单晶体，用作蓝色发光器件材料。

(7) 碲化镉

碲化镉（Cadmium Telluride）是一种Ⅱ-Ⅵ 族化合物，分子式是 CdTe，相对分子质量为 240，呈棕黑色，熔点 1 041℃。它不溶于水和盐酸，但可在硝酸中分解，于潮湿空气中易被氧化。CdTe 具有闪锌矿晶体结构，晶格常数 a = 0.547 7 nm，其晶体主要靠共价键结合，又有一定的离子性。如果电子要摆脱共价键则需较高能量，故常温下 CdTe 的导电性主要由掺杂决定。

作为光电导材料，碲化镉室温下的禁带宽度为 1.4 eV，长波限位于靠近可见光区域的近红外区，为 0.88 μm。因其具有直接跃迁能带结构，所以对波长小于长波限的光，吸收系数极大。以碲化镉薄膜为例，厚度为 1 μm 的薄膜，足以吸收大于 CdTe 禁带宽度的入射光能量的 99%。这样，在对 CdTe 光电探测器件的设计上就可以放宽对载流子扩散长度的要求。

碲化镉材料的光吸收、光生载流子的产生与复合、光谱分布及响应灵敏度等都与它所含杂质及体内的晶格缺陷有关，而这些因素一般都受到材料制备工艺和条件的制约。

通常制备 CdTe 薄膜大都采用闭管升华（CSS）法或热蒸发法。闭管升华的主要优点是：蒸发材料损失少，结晶方向好，光伏特性优良。在沉积过程中引入少量的氧，可以加强 CdTe 的 p 型特性。用 CSS 方法制备的小面积单体 CdTe 电池效率高达 15.8%。人们发现：在用（CSS）制备 CdTe 薄膜时，薄膜电阻率可随衬底温度的升高降低 2 个数量级；在用热蒸发沉积 CdTe 薄膜工艺中，衬底温度的高低也会对 CdTe 薄膜的光吸收带来很大影响。当衬底温度小于 150℃时，薄膜的吸收系数较小；当衬底温度从 20℃增加到 250℃时，吸收系数逐渐增加，而且吸收边会从 1.40 eV 变化到 1.48 eV。

除了上述方法之外，如电镀、丝网印刷、化学气相淀积（CVD）、金属有机气相沉积（MOCVD）、分子束外延（MBE）、原于层外延（ALE）、喷涂、溅射、真空蒸发、电沉积等方法也可用来制备 CdTe 薄膜。另外，通过向镉盐溶液中通入碲化氢或在醋酸溶液中用碲化钠处理醋酸镉也可制得 CdTe 材料。

(8) 砷化镓

砷化镓（Gallium Arsenide，GaAs）是继 Si 之后生产量最大、应用最广泛、研究最深入的一个Ⅲ-Ⅴ族二元化合物，是仅次于 Si 的最重要的半导体材料之一。

GaAs 为闪锌矿晶体结构，晶体呈暗灰色，有玻璃光泽。相对分子质量为 144.64，平均原子序数 32，原子密度为 4.42 × $10^{22} cm^{-3}$，熔点为 1 238℃。室温下，GaAs 晶体或薄膜材料对氧和水蒸气是稳定的。大气中将其加热到 600℃以上开始氧化；真空中加热到 800℃以上开始离解；常温下不溶于盐



酸，可与浓硝酸发生反应。

GaAs具有直接带隙结构，有较高的电光转换效率，是制作半导体激光器和发光二极管优先选用的材料。GaAs室温下的禁带宽度为1.43 eV，击穿场强约为4×10^5 V/cm，而且有双能谷，能发生负阻现象，可用来制作耿氏（Gunn）二极管和功能器件。由于禁带宽度较大，器件可在较高温度（400～450℃）工作，同时抗辐射能力也较强。GaAs的电子迁移率约为8 000 cm^2/（V·s），饱和电子漂移速度为2.0×10^7 cm/s，都比Si、Ge高，可用作高温、高速、大功率器件。

作为光电导材料，GaAs常常是通过适当掺杂或与其他材料形成光电二极管等可用于制作高速光开关、光学取样头等器件，用来探测高速信号。作为太阳能电池材料，GaAs太阳电池的转换效率也比Si电池的相应值要高，GaAs及相关化合物太阳电池已成为空间飞行器的重要功率源。

通常在GaAs中掺Te、Sn、Si、P等可获得n型半导体材料，掺Zn、Cd可获得p型半导体材料，掺Cr、Fe和O可获得半绝缘的半导体材料。

GaAs体单晶的生长方法与生长锗、硅晶体大致相同，有直拉法和横拉法，但要十分注意控制砷气压，防止熔体离解。控制砷气压有两种方法：一是采用石英密封系统，系统置于双温区炉中，低温端放As源控制系统中砷气压，高温端合成化合物并拉制晶体。而整个系统的温度都必须高于As源端温度，以防止As蒸气凝结。目前使用的水平布里奇曼法属于这一类。另一种是在熔体上覆盖惰性熔体再向单晶炉内充入大于熔体离解压的惰性气体控制熔体离解，这就是所谓B_2O_3液体密封法。第一种方法在密封石英系统中进行，污染少，纯度较高。第二种方法可以批量生产大直径具有一定晶向的单晶，生产效率高。

2.2 红外区光电导材料

红外传感器属于光传感器中的一大类，已在现代科技、国防及工农业生产等领域得到广泛的应用。从材料的角度来讲，红外传感器大都用一些禁带宽度比较窄的光电导材料制成。这些材料由于禁带宽度窄，对外界条件的影响反应比较灵敏，而且其长波吸收限都在红外区，特别适合用于制造对长波段比较敏感的光敏器件。

红外区光电导材料主要有三类，第一类是一些窄禁带半导体材料或一些半金属；第二类是带隙可调控的三元或多元化合物或固溶体（混晶）；第三类是分别掺有Au、Ni、Cu、Zn、Ga、P、B等杂质的Ge、Si、GaAs杂质光电导材料。其中，前两类都是本征光电导材料，第三类材料的应用主要以杂质光电导效应为基础，根据掺杂种类的不同，其光谱响应范围可延伸到远红外区，甚至极远红外区，主要用于探测红外波段的不可见目标。但由于杂质电离能一般较低，而常温下的热能kT（0.026 eV）就足以引起非平衡载流子的产生，因此在使用第三类材料制作的光敏器件时必须注意工作温度，特别是在中红外以上波段（$\lambda>4$ μm）应用时，须将光敏元件的工作温度降低到液氮温度（77 K）或液氦温度（4 K），以减小热激发，增大光电导增益，提高探测率。

（1）铅盐化合物

在Ⅳ-Ⅵ族化合物半导体材料中，硫化铅（PbS）、硒化铅（PbSe）和碲化铅（PbTe）三者称作铅盐化合物，它们的晶格类型属立方晶系、岩盐结构（NaCl型）。主要物理性质列在表14.2-5中。可以看出，这三种材料的禁带宽度都较窄，而且与其他元素和化合物半导体不同的是，它们的带隙温度系数是正系数，即其禁带宽度会随着温度的升高而增加。因此可以通过温度的变化来调整其禁带宽度，以适应不同探测波长的需要。

表14.2-5 铅盐化合物的主要物理性能

性质		材料		
		PbS	PbSe	PbTe
晶格常数/nm		0.593 5	0.612 2	0.643 9
熔点/℃		1 114	1 065	917
E_g/eV	77 K	0.307	0.176	0.217
	300 K	0.39	0.27	0.33
迁移率 /$cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$	电子	550	1 020	1 620
	空穴	600	930	750
温度系数/$10^{-4}eV\cdot K^{-1}$		4	4	4

在铅盐化合物中，PbS是一个老资格的半导体化合物。由于它的禁带宽度小，具有很强的光电导性，在近红外区有很高的灵敏度。早在20世纪初，它就以方铅矿矿石为名用于无线电信号的检波。在20世纪中叶，它又以薄膜形式用于导弹中的红外探测器。

薄膜型PbS光敏电阻，是常用的近红外光（小于3 μm）探测器。在室温（20℃）时，峰值响应在2.1 μm处，195 K时为2.8 μm。材料和器件制作工艺都较成熟，适宜做单元、多元与镶嵌式阵列。探测率高，几乎达到理论极限。响应时间$\tau=20\sim200$ μs，低温下响应时间长是其主要缺点。

从表14.2-5示出的结果可以看出，PbSe材料的禁带宽度在三种铅盐化合物中是最小的，室温下为0.27 eV，相应的长波限为4.59 μm，因此，基于该材料制作的薄膜型PbSe光敏电阻是中红外光探测器。室温下峰值响应在3.8 μm附近，响应时间2 μs。在液氮温度（77 K）工作时峰值响应移至5.1 μm附近，响应时间延长到40 μs左右。

PbTe光电导材料的禁带宽度介于PbS和PbSe之间，因此，采用高频负反应溅射薄膜工艺制作的PbTe薄膜型光敏电阻，主要用在3～5 μm波段中红外光探测方面。

上述三种铅盐类光电导材料都可以采用一般薄膜制备工艺，如真空蒸发、化学沉积、反应溅射等方法来制取。

铅盐化合物探测器的主要问题是其随着使用温度的降低，其长波限朝长波长方向移动，且响应时间也随之变长。因而，目前在中红外波段的应用中，PbSe和PbTe光敏电阻都已被锑化铟或其他固溶体如碲镉汞光敏电阻所替代。而铅盐化合物则主要用在超高分辨率红外光谱仪及污染监控等方面。

（2）锑化铟

锑化铟（Indium Antimonide）是Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体材料，分子式为InSb，相对分子质量为236.57，有金属光泽，属于闪锌矿晶体结构，晶格常数为0.6478 8 nm，熔点为525℃。

如果不算半金属材料HgSe，在所有化合物半导体材料当中，InSb的禁带宽度最小，室温和液氮温度下的禁带宽度分别为0.17 eV和0.23 eV，本征长波限分别为7.5 μm和5.5 μm，恰好位于大气窗口，对使用十分有利，是一种非常重要的红外探测器材料。InSb的电子迁移率在所有的半导体材料当中也是最大的，室温下的电子迁移率可达10^5 cm^2/V·s，因此，InSb光电导体有极高的光谱响应灵敏度。另外，它还有较强的磁阻和霍尔效应，可被用来制备霍尔元件及其他器件。

用InSb可以制成PC型或PV型红外探测器。通常选用p型InSb为蒸镀原材料，在陶瓷基板上蒸镀厚约30 μm的薄膜，两端以Au电极引出接线端子即可制成PC型光敏器件；在n型InSb半导体材料上，以Zn等三价物质扩散成p型而构成PN结二极管即获得PV型光敏器件。

图14.2-14示出了包括InSb在内的一些红外探测器材料吸收系数随波长的变化曲线。可以看出，在相当大的范围内，



InSb 光电导体对红外线都具有较大的吸收系数，这一点对制作红外探测器也特别重要。

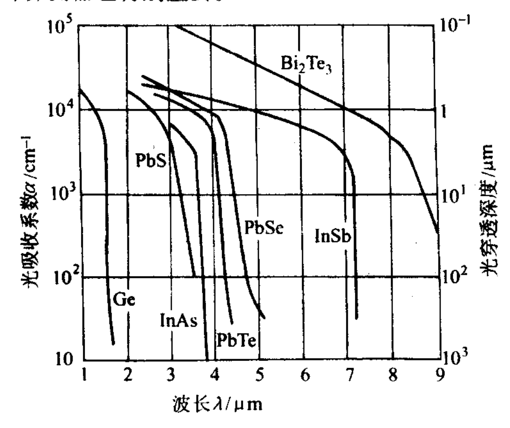


图 14.2-14　红外光电探测器材料的光吸收系数与波长的关系

锑化铟可由锑、铟直接合成，将锑和铟混合在氢气流或惰性气体气氛中加热而制得，经区域提纯，再用水平法或布里奇曼法生长单晶，若掺以Ⅱ族或Ⅳ族杂质，可得 p 型或 n 型材料。

(3) 碲镉汞

碲镉汞是由碲、镉和汞三元素构成的一种化合物材料，它们分属于Ⅱ族和Ⅵ族元素故通称为Ⅱ-Ⅵ族三元合金，但它又可看作是 HgTe 和 CdTe 两个二元合金的连续固溶体，且其许多性质与 HgTe、CdTe 及其组分比有密切关系，所以又常称为赝二元素。通常写为 $Hg_{1-x}Cd_xTe$，简称 MCT（Mercury Cadmium Tellurium）。其最大的特点是它的物理性质如晶体结构、禁带宽度、晶格常数、密度等一般会随组分比的改变而连续地变化。即随着 x 的增大，其禁带宽度可从 HgTe 的负值过渡到 CdTe 的正值。由此可见，通过调整 MCT 晶体材料的组份比 x，可随意改变材料的能隙宽度。例如可从 $x=0.15$ 左右的接近零电子伏特变到 $x=1$ 时的 1.5 eV。在 $0.15<x<1$的组分范围内，MCT 禁带宽度随 CdTe 组分 x 及温度 T 的经验关系式为

$$E_g(x,T)=1.875(x-0.15)+(1.34-2.44x)\times10^{-6}T^2 \tag{14.2-17}$$

室温下，MCT 禁带宽度与 CdTe 组分 x 之间的关系如图 14.2-15 所示。可以看出，只要在 $0.15<x<1$ 的组分范围内改变 x，即可得禁带宽度在 0～1.5 eV 之间的半导体 MCT。为了反映不同温度下 MCT 的性能，图 14.2-16 给出了 MCT 禁带宽度与温度的关系。从上述两图的对照来看，$x<0.20$ 的 MCT 是适合于 8～12 μm 的探测器材料；而 $x>0.30$ 的 MCT 是适合用于 MWIR 波段的探测器材料。

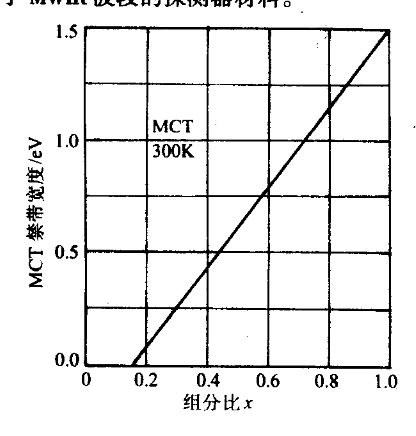


图 14.2-15　MCT 禁带宽度随其组分的变化

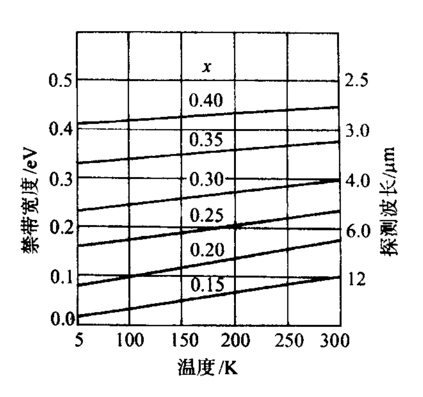


图 14.2-16　MCT 禁带宽度随温度的变化

MCT 是一种直接带隙半导体，除了禁带宽度可以随意调节外，还具有其他许多可贵的性质，使它适于制备高速、高性能的探测器。这些性质是：

1) 本征载流子浓度低，故反向饱和电流小，探测器噪声低，探测率高（$n_i\approx10^{14}cm^{-3}$）。

2) 电子迁移率高，故渡越时间短，响应频带宽（$\mu\approx10^6cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$）。

3) 本征跃迁,故吸收系数大,量子效率高($\alpha\approx10^6cm^{-1}$)。

4) 载流子寿命长，因而光电导增益高（$\tau\approx5\times10^{-6}s$）。

由于具有上述优点，碲镉汞已经并将进一步取代其他材料制作的各类光电探测器。它既可被用来制作光导型（PC）探测器，又能制作光伏型（PV）探测器。由于其在制作红外敏感器件方面的普适性，使碲镉汞单晶的生长曾是一个热门研究课题。从晶格匹配角度出发，MCT 的最适宜衬底材料为 CdTe。由于 CdTe 组分蒸气压过高，CdTe 单晶只能用移动加热器法（THM）生长，很难做到大而均匀，因而成本较高，现在 MCT 的外延衬底多选用价格较低廉的 CZT（Cadmium Zinc Tellurium），即 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 单晶。为此曾开发了三个主要生长工艺：垂直布里奇曼法、淬火-退火（QA）法和移动加热器法。垂直布里奇曼法是将 MCT 组成分密封于厚壁（壁厚约 3 mm）石英管内，为抑制 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 在高温下的蒸发，熔体上方要维持 2.03 MPa 的汞蒸气压。生成的多晶在反应管内完全熔化，而后缓慢提拉生成单晶。由于分凝作用，生成的锭条有一 x 值从 0.3 到 0.18 的组分梯度。为制取 $x=0.20$ 或 $x=0.30$ 的固溶体材料，生长工艺需严格控制。QA 工艺是使适宜组分的 MCT 熔体快速铸锭以形成宏观均匀的固溶体。利用组分间易于互扩散的特点，使其在一定温度梯度下再结晶，从而获得组分均匀的固溶体。最后，在较低温度的汞蒸气中使锭条退火，以降低晶体中的汞空位。THM 的过程与区熔技术类似，熔区也是通过锭条移动，特点是熔区要处于富碲状态，因而有一个从溶解到结晶的演变过程。由于结晶温度低于熔点，因而减少了组分挥发的影响。此外，杂质在富Ⅵ族溶液中易于溶解，有助于获得较高纯度的材料。尽管这些生长技术已较成熟，但科技界更倾向于使用 LPE、MOCVD 或 MBE 薄膜材料，主要原因是后者同样可以实现大面积生产，而且组分均匀，价格低廉。

(4) 碲锌镉

碲锌镉通常写为 $Cd_{1-x}Zn_xTe$（Cadmium Zinc Tellurium），简称 CZT。它是Ⅱ-Ⅵ族固熔体中获得实际应用的第二种材料。其禁带宽度 E_g 及晶格常数 a 与组分 x 的经验公式如下

$$E_g(x)=1.606+0.322x+0.463x^2 \text{ 及}$$
$$a(x)=0.64822-0.03792x \tag{14.2-18}$$

根据 $E_g(x)$ 和 $a(x)$ 关系式可知，CZT 是可以工作在绿色光区至近红外光区的光电子器件材料（$E_g=2.3\sim1.6$ eV），且当组分 x 取适当值时，其晶格常数可与 CdTe 或

MCT 接近。由于在绿光至近红外光谱段有很多更佳的材料可供选择利用，因而 CZT 主要用作 MCT 的外延衬底和室温辐射探测器。

CZT 作为室温辐射探测器材料有一系列优点：

1) 原子序数大，密度高，因而量子效率也高。

2) 空间分辨率高。

3) 能量分辨率高，在能量散射系统应用有优越性。

4) 电阻率高达 $10^{11}\,\Omega\cdot cm$，因而漏电流小，适宜于低光子能量散射系统，特别适于在小功率、小型探测仪上使用，如天体物理、手提式探测仪及医学检测用探头等。

CZT 单晶生长主要采用高压垂直布里奇曼法（HPB 法）。在 10.13 MPa 的高压下．依据所需 CZT 的化学组成，Zn 的摩尔分数为 5%～20%，即可拉制化学配比良好的单晶材料。这种单晶既可用于 MCT 衬底，又可用于 X 射线、γ 射线等高能粒子探测器，也可用于太阳电池材料等。

(5) 碲锡铅

碲锡铅通常写为 $Pb_{1-x}Sn_xTe$（Lead Tin Tellurium），简称 LTT。是 PbTe 和 SnTe 的连续固溶体。PbTe 的禁带宽度在 300 K时为 0.33 eV，在 12 K 时为 0.18 eV。SnTe 的禁带宽度在 300 K 时为 0.18eV，在 12 K 时为 0.3 eV。可见 PbTe 的禁带宽度具有正的温度系数，而 SnTe 的禁带宽度具有负的温度系数。这两种化合物禁带宽度的压力系数也相反。由能带结构看出，PbTe 是半导体，禁带宽度为正值，SnTe 是半金属，禁带宽度为负值（即价带导带交迭）。因此，一定存在某一组分 x，使固溶体的禁带宽度 $E_g=0$。禁带宽度与组分的这种关系对于制作红外探测器是十分有价值的，因为利用 $E_g=0$ 两边的材料都可以制作所需波段的探测器，而且可以用温度或压力调节长波限。

LTT 光伏探测器在 77 K 和 12 K 已分别响应到 20 μm 和 30 μm，目前主要限于 77 K 下的 8～14 μm 的远红外波段。LTT 光电导探测器的水平远不及液相外延光伏探测器，这大概是因为缺乏低载流子浓度、高迁移率、长寿命的材料之故。

同 MCT 光伏探测器相比，因为 LTT 的介电常数高（约为 560），结电容较高，响应时间 RC 常数限制在 20～100 ns。MCT 光伏探测器受 RC 限制的截止频率可高达 1 GHz 以上，一般认为响应速度低是 LTT 探测器一大缺点。但人们发现用液相外延低载流子浓度材料 p-i-n 结构制成的光电二极管，结电容小，频率响应可达 400 MHz，而且预计在反向偏压下可能达到 1 000 MHz，这就与 MCT 光电二极管相仿了。

另一方面，LTT 二极管有它的优点，它没有低频噪声，直到 20 Hz 仍无电流噪声。频率响应在 20～10^4 Hz 是平的。再就是相对于 MCT 的蒸气压高、离解压低、稳定性差等缺点而言，LTT 在材料及器件加工方面的困难要小得多。

(6) 锗

锗（Germanium）也是应用较早的光电导材料之一，属于元素周期表中的ⅥA 族，化学符号为 Ge，原子序数 32，相对原子质量为 72.61。地壳中锗的含量约为 0.0007%。因为锗亲硫，多金属的硫化矿和硫化铅锌矿中含锗较高，是锗的主要来源。含锗的主要矿物有硫银锗矿、锗石、硫锗铁铜矿、黑硫银锡矿等。但这些矿的独立矿藏量稀少，大量的锗分散在煤及金属硅酸盐和硫化物矿中。

单晶锗是银灰色晶体，具有金刚石晶体结构，晶格常数为 0.567 5 nm，熔点为 937℃，沸点为 2 830℃，密度为 5.327 g/cm³（20℃）。锗具有半导体性质，室温下的禁带宽度为 0.68 eV，本征吸收限为 1.824 μm。锗的电子迁移率为 3 900 cm²/（V·s），空穴迁移率为 1 800 cm²/（V·s）。

锗作为第一代半导体材料，在电子和信息产业的发展进程中发挥过重要作用。20 世纪 50 年代锗是主要的半导体材料，60 年代后期，由于硅晶体生长技术的进步，硅材料的生产成本迅速降低，而品质大幅度提高，各种性能优越的硅器件应运而生。尤其是硅平面器件工艺和集成电路技术的渐趋成熟，锗在半导体产业中的重要地位逐渐被硅所替代。但由于锗的电子和空穴迁移率都比硅高，在制造高频器件方面仍有一定优势。特别是锗的禁带宽度较窄，光吸收长波限位于近红外区，对 2.5～14 μm 红外光的透明度高，在具有重要军事意义的热成像系统中，是制作窗口、透镜、棱镜、滤光片和转鼓等关键部件的重要材料。由于锗的折射率较大，用作红外透镜时具有成像距离小的优越性，目前尚无其他红外材料能够取代它。以锗为主要成分的锗硫系玻璃是一种易于加工、化学稳定性好的红外材料，可用作锗透镜成像系统中的消色差元件，提高热成像系统的分辨率。

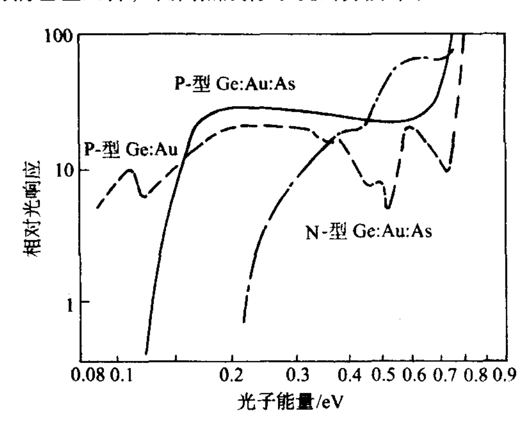


图 14.2-17 含有不同砷施主补偿杂质的掺金锗杂质光电导光谱分布

在传感器技术中，锗在雪崩光电二极管、低温红外探测器，以及 γ 射线探测器方面占有优势。譬如应用锗中价带以上 0.16 eV 的金能级所得到的光电导具有 8 μm 的长波限，在液氮温度下具有优越的响应特性。锗中掺铜的红外探测器的响应可超过 29 μm，灵敏度峰值在 24 μm 处，它在 17.6 K 时具有最佳的探测性能。图 14.2-17 是典型的锗掺金杂质光电导光谱分布曲线。曲线在 0.7 eV 附近陡起明显，表示本征光电导开始。在本征光电导长波限的左边，光子能量小于 Ge 的禁带宽度（0.68 eV），这时的光电导显然是杂质光电导。当杂质光电导光谱曲线继续向左边延伸时，可以看到，在某一波长处曲线迅速下降，这就是杂质光电导的长波限。在此位置，光子能量等于杂质的电离能。能量再低的光子不能激发杂质上的电子或空穴。与本征光电导一样，杂质光电导光谱分布曲线在长波限附近下降也不是垂直的。在图 14.2-17 中，三条曲线各表示掺有不同量的补偿砷施主杂质。金元素在锗中存在多重能级，在不加砷施主杂质时，金是受主，锗是 p 型半导体（p 型 Ge:Au）。从曲线中看到的长波限在 0.05 eV 处。当加进少量砷施主杂质，此时，锗晶体仍是 p 型（p 型 Ge:Au:As），长波限相应于 0.15 eV。当加进足够多的砷施主杂质，致使锗晶体从 p 型转变为 n 型（n 型 Ge:Au:As）时。从曲线中可看到长波限相应于 0.2 eV。这与用其他电学方法测出的金在锗中形成多重能级的电离能是一致的。

表 14.2-6 示出了 Ge 掺杂光电导材料中杂质的电离能及其长波限，结果显示，通过调整和控制锗掺杂的杂质元素和掺杂浓度，可以制成截止波长约为 10～150 μm 范围的快速和高灵敏探测器的材料。

表 14.2-6　Ge 掺杂光电导材料中杂质的电离能及其长波限

掺杂	杂质电离能/eV		长波限/μm	掺杂	杂质电离能/eV		长波限/μm
	受主	施主			受主	施主	
Cu	0.04　0.33　0.26		27	Ga	0.010 8		
Ag	0.13　0.28　0.01			In	0.011 2		
Au	0.16　0.20　0.04	0.005	8	P		0.012 0	
Zn	0.075　0.095		40	As		0.012 7	
Cd	0.052　0.16		23	Sb		0.009 6	155
Hg	0.087　0.23			B		0.18	
Al	0.010 2		105	Se		0.14　0.18	
B	0.010 4			Te		0.11　0.30	

由于锗也是一种稀散性元素，它和其他金属共存于锗矿石内。工业上的制备方法一般是：用硝酸和硫酸的混合液处理锗矿石，获得二氧化锗（富集过程）；将二氧化锗用盐酸溶解转化为四氯化锗；由于四氯化锗的沸点很低（83℃），通过蒸馏即可分离出来；再把四氯化锗蒸气通入水中，通过水解得到高纯的二氧化锗固体；将二氧化锗在氢气流内加热，即被还原而得金属锗；最后再用直拉法或区熔法制得锗的单晶。

上面介绍了红外区光电导材料，表 14.2-7 给出了用这些材料制作的红外光电导器件的特性测量结果，便于对用不同材料制作的红外光电导器件的性能有所了解。

表 14.2-7　不同材料制作的红外半导体光电导器件特性

材料	测定温度/K	最敏感波长/μm	最高灵敏度 $/\mathrm{m \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}}$	响应时间/s
PbS	195	3	1.5×10^{11}	3×10^{-3}
PbSe	77	5.5	1.5×10^{7}	4×10^{-5}
PbTe	77	5.5	6×10^{7}	$<3\times10^{-5}$
InAs	195	3.3	3×10^{9}	5×10^{-7}
InSb	77	5.3	6×10^{8}	5×10^{-6}
Ge:Au	77	6	3×10^{7}	3×10^{-8}
Ge:Au（Sb）	77	6	4×10^{8}	3×10^{-8}
Ge:Hg	4.2	11	4×10^{8}	10^{-9}
Ge:Hg	27	10.5		
Ge:Hg（Sb）	4.2	11	1.8×10^{8}	3×10^{-10}
Ge:Cu	4.2，20	23	4×10^{8}	3×10^{-9}
Ge:Cu（Sb）	4.2	23	4×10^{8}	$<2.2\times10^{-9}$
$Hg_{1-x}Cd_xTe(x=0.2)$	77	12	10^{8}	$<4\times10^{-5}$
$Pb_{1-x}Sn_xTe$	77	10	3×10^{6}	1.5×10^{-8}
$Pb_{1-x}Sn_xTe$	4.2	14	1.7×10^{8}	1.2×10^{-6}

2.3　紫外区光电导材料

作为不同波段区域的光电导材料，人们总是希望这些材料仅对特定区域的光敏感，而对其他区域的光不敏感或至少是不太敏感。为了达到这个目的，人们想出各种办法来调整光电导材料的禁带宽度，以改变材料的长波吸收限，如采用固溶体办法对能带进行“裁剪”等。从理论上来讲，借助一些具有负禁带宽度（导带和价带交叠）半金属的掺入，可以得到从零禁带到某一特定禁带宽度的光电导材料，这一点在红外区光电导材料中已经看到。然而，对于紫外区光电导材料来说，要做到这一点则十分困难，因为在所有的半导体材料中，禁带宽度特别大或很大的半导体材料为数不多。这样，紫外区光电导材料就只能限于少数几种宽禁带半导体，如硫化锌、碳化硅和金刚石等，由于硫化锌因可以与硫化镉按任意比例混合，且混合后的固溶体光电导传感器主要工作在可见光的短波区域，故已在可见光区光电导材料中给予了介绍。这里主要介绍金刚石和碳化硅的材料特性及其作为光电导材料在紫外光电导探测器中的应用。

（1）金刚石

人们通常知道金刚石是自然界中最硬的物质，其实，除此之外，金刚石在力学、热学、电学、光学等方面还有许多独特的性质，在传感器方面可以用在温度传感器、压力传感器等领域。作为光电导材料，由于金刚石室温下的禁带宽度为 5.5 eV，长波限为 0.225 μm。除大约在 3～5 μm 位置存在微小吸收峰（由声子振动所引起）外，从 0.225 μm 到远红外整个波段都具有高的透过率，是大功率红外激光器和探测器的理想窗口材料。而对于波长小于 0.225 μm 的紫外光却十分敏感，这一特殊的光电特性，无疑拓宽了紫外光探测的领域。

金刚石薄膜紫外探测器的制备方法通常是先用热丝 CVD 法在硅衬底或其他衬底上沉积多晶金刚石薄膜，然后通过真空蒸发的方法在金刚石薄膜上蒸镀一层厚度约 0.01 μm 的半透明薄金层，然后采用光刻技术刻成梳状电极即可。

图 14.2-18 是用一个金刚石薄膜紫外光探测器测量所得到的光电流与照射光波长之间的关系。所用探测器的梳状电极宽为 25 μm，间隔为 30 μm，两极之间所加电压为 2.0 V。由图中可见光电流的大小在照射光波长为 225 nm 处存在阈值，在照射光波长 $\lambda\leq225$ nm 范围内，光电流可以达到微安（μA）量级。在照射光波长 $\lambda=225$ nm 附近，光电流急剧下降到约为 10^{-11} A 量级；而对于波长 $\lambda>225$ nm 的光波而言，光电流基本保持 10^{-11} A 的本底电流状态。

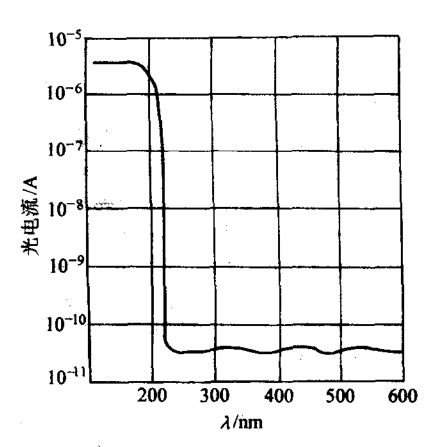


图 14.2-18　光电流与波长的关系

图 14.2-19 是光电流随时间的变化关系曲线。在 2 V 电压下，用 200 nm 波长的紫光照射，在 $t=50$ s 时开始光照，到 $t=200$ s 时停止。从曲线中可以看到，金刚石薄膜紫外光探测器有着良好的开关性能，开关时间达到毫秒（ms）量级。

由于天然金刚石稀有而被称为钻石，一般在半导体器件中应用的大多是用人工方法合成的金刚石薄膜。最早合成出金刚石并将其推向市场的是美国的 GE 公司。所使用的方法是高温高压法（HPHT），这种方法合成的金刚石也叫 HPHT 金刚石。在这种工艺中，是以石墨为原料，引入适宜的金属

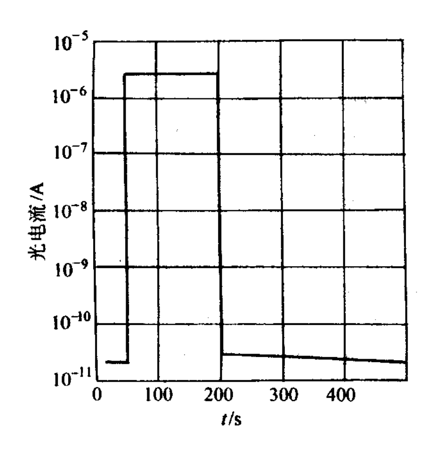


图 14.2-19　时间响应曲线

催化剂，在温度为 2 000 K 以上、压强为几万个大气压的条件下进行合成。用这种方法合成出的金刚石主要是利用其优越的力学性能，用在机械和非金属材料的加工方面。为了充分发挥金刚石的优异性能，人们一直在努力探索合成金刚石的其他方法。经过几十年的不懈努力，到了 20 世纪 80 年代初，人们在用化学气相沉积（CVD）合成金刚石薄膜方面取得了很大的进展。1982 年日本无机材质研究所（NIRIM）的科学家，建立了用于金刚石合成的新反应器，用 CVD 法在非金刚石衬底上生长出高质量的金刚石薄膜，生长速率达到 1 μm/h。接着，该研究小组又建立了用于低压合成金刚石的微波等离子体反应器，生长出了品质更好的金刚石薄膜。这些研究结果，当时在学术与工业界激起了科学家和工程师们的极大兴趣，形成了世界范围的“CVD 金刚石”的研究热潮，且经久不衰。直到现在，还有不少的研究者正在从事有关金刚石薄膜的研究工作。当然，所研究的内容并不仅仅限于金刚石薄膜的制备，更多的研究工作主要集中在金刚石薄膜的器件应用方面。

目前，用于 CVD 金刚石合成的方法主要有热丝 CVD（HFCVD）、微波等离子体 CVD（MPCVD）、等离子体喷射 CVD（P jet CVD）等方法。其中，热丝 CVD 法因其生长设备具有结构简单、经济适用等特点而被较多采用，也比较成熟。这种方法的基本原理是通过在衬底上方设置金属（如 W、Ta、Ir 等）热丝高温加热分解含碳气体，形成活性粒子并在原子氢的作用下在衬底上形成金刚石薄膜。置于衬底上方的热丝线圈靠通入电流加热到大约 2 000℃，衬底温度控制在 700～1 000℃。反应气体通常为高纯甲烷（CH_4）和氢气（H_2）的混合气体，两者混合的比例 CH_4:H（体积比）约 1%～3%，气体流量为 10～100 cm^3/min，反应室压强在 1～70 kPa范围。如果把热丝温度提高到 2 500～2 600℃，甲烷的含量高至 10%（体积）也可以沉积出金刚石薄膜，这时的生长速率可达 19 μm/h。

需要说明，金刚石紫外探测器目前尚处在实验室研究阶段，还没有达到商业化使用的地步，大规模商业化应用的决定因素主要在于金刚石薄膜的质量及其制作成本。由于金刚石材料本身具备许多其他半导体材料所不具备的优良性能，可以在高温、强辐射等恶劣环境下正常工作，因此，随着材料制备技术的发展和进步，金刚石薄膜的成本将会逐渐降低，薄膜品质也会越来越好，相信在不远的将来，金刚石紫外探测器将会在紫外探测领域发挥极大的作用。

（2）碳化硅

和金刚石类似，碳化硅也是一种宽禁带半导体材料。有的文献和著作将碳化硅和金刚石称作是继 GaAs、GaP 等材料之后的第三代半导体材料。与金刚石不同的是，碳化硅有众多的同质异晶形，即多型体。在已发现的 200 余种碳化硅晶体中，属于立方晶系的碳化硅只有一种，即 β-SiC，它具有闪锌矿晶体结构，室温下的禁带宽度为 2.2 eV。另外有 70 余种碳化硅具有六方结构，还有 170 余种碳化硅具有斜方晶体结构，通常把具有六方和斜方晶体结构的碳化硅都称为 α-SiC。其中，即将进入或已开始进入商业化使用的单晶碳化硅仅有少数几种具有六方结构的 α-SiC，如 6H-SiC 和 4H-SiC 等，它们在室温下的禁带宽度分别为 3.0 eV 和 3.25 eV，其本征长波限分别为 0.41 nm 和 0.38 nm。

碳化硅的优越性能使其可用于制作不同类型器件并用于不同的技术领域，这些已在近年来的一些专著和文献中有所报导。作为一种新型的光电导材料，碳化硅的宽禁带特征使其在光吸收方面对可见光不敏感而对紫外光敏感，适合于制造紫外光探测器。同时，宽禁带还可使得光敏元件的暗电流很小，因而可在高温条件下检测微弱的光信号。6H-SiC 的本征吸收光谱曲线已在图 14.2-4 中示出。一般来说，碳化硅紫外光探测器的器件结构有两种形式，一种是 p-n 结二极管，另一种是肖特基势垒二极管。它们的频谱响应在 200～450 nm 范围，响应的峰值与器件结构有关。对用 N 离子注入在 p 型 6H-SiC 外延层上制作的 p-n 结型光电探测器，在结深固定在 0.1 μm 不变的情况下，当 p 型外延层的厚度从 3.0 μm减到 1.2 μm、0.4 μm 时，其响应的峰值波长相应地从 280 nm变化为 260 nm 和 250 nm。肖特基势垒结构型的碳化硅光电探测器须用半透明的金属膜形成肖特基接触，以保证碳化硅表面有足够的光吸收，通常用铬作为肖特基接触材料。

碳化硅紫外光探测器具有耐高温、抗辐照的特点，量子效率也比较高。室温下，用 6H-SiC 外延层制作的 PN 结型光电探测器的量子效率已超过 80%，肖特基势垒型 4H-SiC 或 6H-SiC 光电探测器的量子效率也已达到 75%。碳化硅光电探测器的灵敏度也很高，6H-SiC PN 结型光电探测器在 1 V 电压下的暗电流密度在 200℃时只有 10^{-5} μA/cm^2，到 350℃时也只有 10^{-3} μA/cm^2 左右。而且，这样低的暗电流仍然比碳化硅整流二极管高，说明仍有改善的余地。

由于碳化硅即便在 2 000℃以上也不会变成熔体，却在 2 400℃左右直接升华为气体，因而不能像锗、硅、砷化镓那样用籽晶从熔体中生长，也不能用区熔法进行提纯，只能用升华法直接从碳化硅蒸气中生长块状晶体或薄层晶体，或用液相外延法从含碳的熔体硅中生长碳化硅薄层晶体。利用硅的氢化物和碳的氢化物进行气相化学反应淀积，只能用来进行碳化硅的外延生长。

图 14.2-20 是用升华法生长碳化硅晶体的典型夹层石墨坩埚的结构示意图。在这种装置中，起籽晶作用的衬底置于温度约为 2 200℃的低温生长区，作为碳化硅升华源的碳化硅粉置于筒状双壁坩埚的夹层之中，保持在 2 400℃或接近

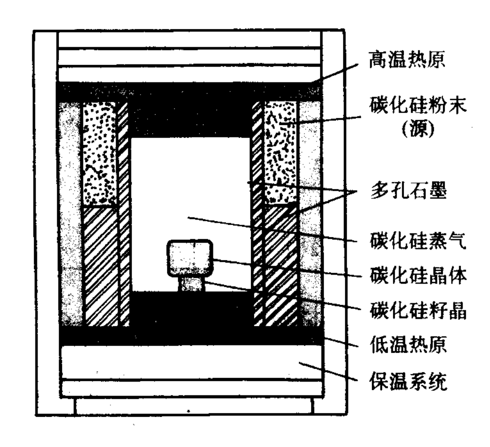


图 14.2-20　夹层石墨坩埚的结构示意



这个温度的高温状态下。这样，碳化硅蒸气要先经过坩埚内层的高纯微孔石墨薄壁过滤掉杂质，然后再向温度较低的晶体生长区扩散，在非常接近平衡条件的状态下进行碳化硅晶体的外延生长。坩埚置于感应加热体内，并用绝热层保护。通常采用 RF 感应加热，其中感应加热电源可用高频（约为 0.5～1 MHz），也可用低频（约为 10 kHz）。当然，石墨坩埚或加热器应该根据加热电源频率来设计。

碳化硅晶体制备中的一个非常重要而又难以很好处理的问题是同质异形体的生长控制。籽晶的晶体结构及晶向固然是决定生长晶体的结晶类型的最重要因素，除此以外，升华源与生长表面的温度以及二者之间的距离，甚至抽气机对生长室的泵速等工艺条件，都是控制同质异形体生长的重要参数。Kanaya 等人在他们的装置中用晶向为（0001）的 6H-SiC 的碳面作籽晶，当源温和生长面温度分别为 2 280℃和 2 200℃时长出 4H-SiC，而当源温和生长面温度分别为 2 400℃和 2 350℃时则长出 6H-SiC。人们还发现，在碳化硅晶体生长过程中掺入某些杂质可以激励晶型的转变。例如掺钪（Sc）或其他某些稀土金属可引起碳化硅结构从 6H 到 4H 的转变，掺 Al、B 及 Ge、Sn 也有可能引起这种转变，而 Ba、N、P、H 等杂质则有可能引起碳化硅结构从 6H 到 3C 的转变。另外，对同质异形体的转变起作用的还有籽晶的取向偏差，尤其是从衬底的碳面开始的升华法外延，生长面的取向偏差很容易导致外延层晶体结构的转变，但究竟转变为哪种同质异形体，还与其他条件，例如生长温度有关。

迄今为止，在碳化硅的所有同质异形体中基本上只有 6H-SiC 和 4H-SiC 可以获得尺寸较大的晶体，在晶体制备中所用的籽晶或外延中所用的衬底一般也都是这两种材料。至于其他同质异形体，包括在器件应用上比较有价值的 3C-SiC，都比较难以得到能够跟 6H-SiC 或 4H-SiC 相比的生长效果。

液相外延也是碳化硅单晶薄层的一种成功的制备方法。这种方法通常使用熔体硅作为溶剂，以碳作为溶质，形成碳化硅的过饱和溶液。在实际工作中，这其实只是用一个高密度的高纯石墨坩埚来熔化硅，坩埚内壁即会自然溶解于硅熔体中。将 6H-SiC 或 4H-SiC 作为外延衬底浸没于该熔体中，即会有碳化硅在其表面缓慢沉析出来，并沿衬底的晶体结构成长为晶体。随着衬底晶体外延过程的进行，坩埚壁不断向硅溶液中补充碳，保持其碳化硅的过饱和度。在整个生长过程中，生长层与过饱和溶液处于热平衡状态，因而用液相外延法生长的碳化硅单晶薄层品质好，具有较高的载流子迁移率和较低的深能级密度。

同样，作为一种新型的光电导材料，碳化硅与金刚石类似，用于紫外光探测器的研制工作目前仍处于实验室阶段，还未到达大规模应用阶段，其中一方面有材料制备困难的原因，另一方面在器件制造工艺本身也存在一些特殊的困难。尽管如此，碳化硅材料的卓越性能和碳化硅器件工作特性的潜在优势一直激励着人们不断去探索，其中也包括关于碳化硅紫外探测器的研究。

3　非晶硅光电导材料

良好的光电导特性加上极高的暗电阻，是光敏器件对材料的一个基本要求。一般来说，多数的非晶态半导体，例如非晶硅和非晶硒、硫系玻璃等都符合这个要求。由于非晶态半导体都是高阻材料，其相对光电导率 $\Delta\sigma/\sigma$ 通常很高，可达几个数量级。加上非晶态半导体材料制备工艺简单，成本低廉，使用面积大以及良好的光谱特性等优点，使得人们对非晶半导体光敏材料的研究和开发产生了极大的兴趣。特别是非晶硅材料是无论从材料结构，还是从其光电导特性方面来讲，都有许多特点，这些特点又在非晶半导体材料中具有很多共性。因此，本节重点介绍非晶硅光电导材料的主要特点及其应用。

3.1　非晶硅及氢化非晶硅的电子态

结晶态半导体的周期性使电子的能态分布形成能带，电子可在整个晶体中作共有化运动。若晶体有少量杂质，杂质附近的晶格周期受到破坏，电子或空穴就被束缚在杂质附近作定域化运动，相应的能态是导带下面的施主能级或价带上面的受主能级。当杂质浓度很高时，这些定域能级可以展宽而形成杂质能带，甚至与导带（或价带）相连接，形成导带下面（或价带上面）的“带尾”。晶体的缺陷能级也有类似的情况。在“带尾”中的状态，比较接近于定域化较强的状态。

与结晶态半导体相比，非晶态半导体最基本的特征是其原子排列的短程有序和长程无序。短程有序使它也保持了同种晶态半导体的某些性质和特点（如有相同的配位数、键长和键角只有较小的偏差）。因此，晶态半导体的电子密度和能带结构的基本特点在非晶态半导体中仍然保持。但由于其原子排列的长程无序，使得非晶态半导体的电子态出现两个明显的变化。一个变化是使能带展宽，跟重掺杂结晶半导体中由于杂质附加势产生的导带尾或价带尾相似。另一个变化是使电子态定域化，被定域化后的电子态跟轻掺杂半导体中由杂质原子在禁带中引人的非本征电子态相似。处于这些状态中的电子，其波函数被局限于某个原子的平衡位置附近。这些定域态的存在对非晶半导体的电学和光电子学性能有决定性作用。与定域态相反的状态是扩展态。扩展态电子不局限于某个确定的空间位置，即使在绝对零度下，仍有一定概率出现于空间各处。一般情况下，非晶态半导体中的无序程度还不足以使整个能带中的电子态都定域化。但是，扩展态和定域态这两种属性不同的电子态不能共存于同一能量，也不能混存于同一能量区域，二者之间有明确的分界，如图 14.2-21 中的 E_C 和 E'_C 所示。由于绝对零度时定域态电子的迁移率为零而扩展态电子的迁移率不为零，因而把定域态和扩展态的分界称为迁移率边。非晶态半导体的导带和价带都具有如图 14.2-21 所示的特征，相应的迁移率边称为导带边和价带边。实际应用中通常只对相邻的一对导带边和价带边有兴趣。自 20 世纪 60 年起，不同学者曾就非晶态半导体提出了各种能带模型来描述电子态在这两条带边之间及其附近的分布情况。

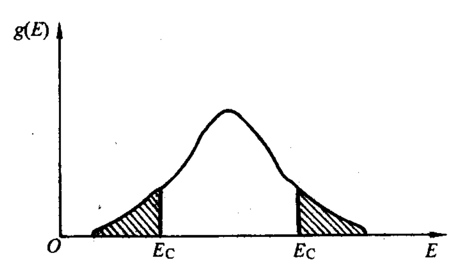


图 14.2-21　无序系统的能带阴影区为定域态，无阴影区为扩展态

图 14.2-22 是 a-Si 和 a-Si∶H 的态密度分布模型示意图。其中图 14.2-22a 就是最著名的是 CFO 模型。按照这个模型，非晶态半导体的长程无序和材料内部大量的缺陷（如悬挂键、弱键、空洞等）可以导致导带与价带的“带尾”相互交叠。使部分价带的带尾处于导带带尾之上。这时价带带尾中部分电子转移到导带中，因此在费米能级之上有带正电的状态，同时在费米能级之下也有带负电的状态。费米能级被钉扎在在能隙的中部附近，如图 14.2-22a 所示。由于库仑斥

力，每个态被两个电子或两个空穴占有的概率很小，因此这些定域态中，都是不配对的电子，并在非晶态半导体中形成正、负电性的陷阱，以致掺杂和改变温度都不能改变费米能级的位置，因而不能增加载流子浓度，提高电导率，失去人为的控制作用。这个道理是在利用辉光放电技术从硅烷（SiH_4）制备出具有明显掺杂效应的氢化非晶硅（a-Si:H）材料之后才明白的。是氢原子对非晶硅中悬挂键的补偿大大降低了隙态密度，如图14.2-22（b）所示，解除了隙态对费米能级的钉扎作用，才实现了对非晶硅材料的有效掺杂。

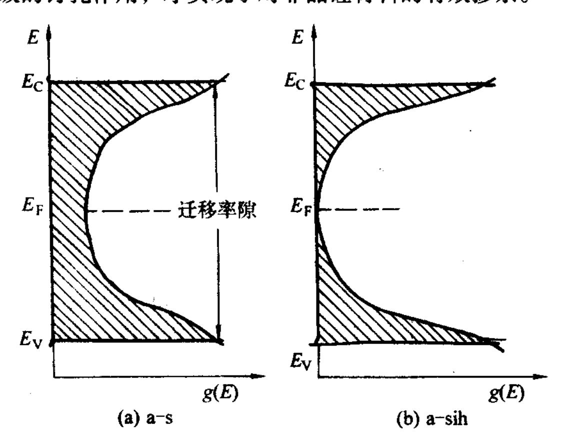


图 14.2-22 a-Si 和 a-Si:H 的态密度分布模型

3.2 氢化非晶硅的光电导性质

在非晶硅有效掺杂问题上的突破，无疑拓宽了非晶硅半导体在光电子器件中的应用范围。氢化非晶硅（a-Si:H）因具有明显的掺杂效应比纯非晶硅（a-Si）更具有应用价值，因此受到人们的重视。当连续改变氢化非晶硅中掺杂元素和掺杂量时，可连续改变其电导性、禁带宽度等。如用于太阳电池的掺硼（B）p型a-Si:H材料和掺磷（P）n型a-Si:H材料，它们的电导率可由本征a-Si:H的约10^{-9} S/m提高到10^{-2}～1 S/m。本征a-Si:H材料的带隙E_g约为1.7 eV，通过掺C可获得$E_g>2.0$ eV的宽带隙a-SiC:H材料，通过掺入不同量的Ge可获得1.7～1.4 eV的窄带隙a-SiGe:H材料。从材料的光敏感特性来考虑，这种连续的物性控制特征对非晶硅在光敏器件中的应用十分有利。

由于非晶态半导体不具有长程有序性，电子跃迁过程中不再受准动量守恒定则的限制，也没有直接跃迁和间接跃迁的差别。因此，可以有效地吸收光子。在太阳光谱的可见光波长范围内，氢化非晶硅的吸收系数比晶体硅要大将近一个数量级，其本征吸收系数高达10^5 cm^{-1}量级。一般来说，非晶态半导体与电子跃迁有关的光吸收谱，都具有三段特征，如图14.2-23中a-Si:H的吸收曲线那样。通常位于近红外区的低能吸收，对应于电子在定域态间的跃迁，比如从费米能级附近的隙态向带尾态E_A的跃迁。由于有关状态按能量分布的密度较小，相应的吸收系数α较低，大多在1～10 cm^{-1}以下。这个区域的吸收被称作非本征吸收，也叫次带吸收。其特点是α随光子能量的变化趋于平缓，如图中a-Si:H吸收曲线的A段所示。紧接非本征吸收区的是一段吸收系数随光子能量的增高而指数上升的带边吸收区（指数吸收区），这个区域的吸收对应于电子从价带边扩展态到导带尾定域态的跃迁，以及电子从价带尾定域态到导带边扩展态的跃迁，其指数型的光谱特征来源于带尾定域态的指数型态密度分布函数$g(E)=B\exp(-\beta E)$。这里，参数B和β与材料性质及无序程度有关，该吸收区的能量范围通常只有0.5 eV左右，而α的变化通常跨两三个数量级，甚至更多，其高限通常在10^4 cm^{-1}左右。对高能光子的吸收引起电子的带-带跃迁，即从价带扩展态向导带扩展态的跃迁。该吸收区的α较大，通常在10^4cm^{-1}以上，且随光子能量的变化具有幂函数特征，即$\alpha\propto(\lambda\omega-E_0)^\gamma$。这后面两个吸收区都是材料的本征吸收区，被称作基本吸收限的光子能量或所谓光吸收边E_{opt}即在此区内。其他许多非晶半导体材料的基本吸收曲线都与图14.2-23中a-Si:H的吸收曲线相似，当然各自对应的光子能量不同。从图14.2-23还可以看出，晶体硅（c-Si）在可见光范围的吸收系数都比a-Si:H的吸收系数低，这个对比，显示了这种最重要的非晶半导体在光电子器件应用方面的优越性。

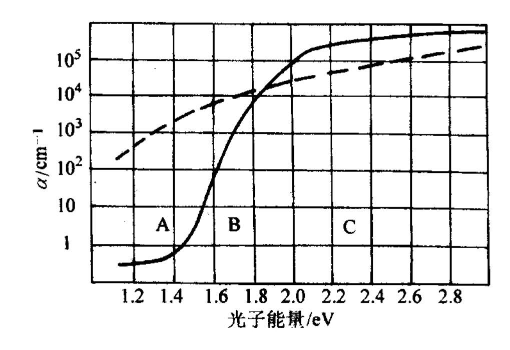


图 14.2-23 一个典型 a-Si:H 样品的吸收曲线及其与 c-Si 吸收曲线（虚线）的比较

从光敏传感器的角度考虑，a-Si:H具有如下独特优点：

1）氢化非晶硅有极好的光电导性，其对可见光的吸收系数比晶体硅要高50～100倍，而且光电导的相对值也非常大。不掺杂的氢化非晶硅暗电导率很小，约在10^{-9}～10^{-11} S/cm，在太阳光的照射下，其明、暗光电导之比可达10^6以上。

2）与晶体硅相比，氢化非晶硅的吸收光谱更接近太阳光谱。因此，作为光电导材料，氢化非晶硅最早被用于制作太阳电池。由于它的本征吸收系数大，即使太阳电池的厚度小于1 μm，也能充分吸收太阳光能。这个厚度不足晶体硅电池的1/100。这样用其替代晶体硅制作太阳电池，可以大大节省半导体材料，降低电池成本。

3）很容易实现高浓度的可控掺杂，并能获得性能优良的p-n结。这是非晶材料在器件应用中最基本和最重要的特性。利用这个特点制成a-Si:H光电二极管，可以用作辨色器、摄像靶、固体图像传感器以及高速光电探测器等光敏传感器光电信号转换的功能元件。

4）很容易形成异质结，并有十分低的界面态。利用这一特点可以制作异质结光敏器件。

5）薄膜制备工艺简单，生长温度低，能耗小。能使用玻璃和不锈钢等廉价衬底，没有晶粒间界，容易大面积推广。仅通过各种气体源就可一次性完成复杂器件的制作，而且制作工艺完全与微电子技术中各种集成化技术相兼容，这一优势将会在光电集成电路、MEMS等技术领域发挥作用。

3.3 氢化非晶硅的制备

制备非晶硅有许多方法，如辉光放电（GD）、射频溅射（RF）、化学气相沉积（CVD）、电子束蒸发（EBE）、电解淀积、激光沉积、等离子体化学传输沉积（PCTD）和超急冷法等。其中辉光放电沉积是制备a-Si:H最重要的方法。用这种方法制备的a-Si:H具有缺陷密度低（隙态密度已可低达10^{16}～10^{17} $cm^{-3}\cdot eV^{-1}$），光电性能好等特点。

（1）辉光放电沉积机理



辉光放电沉积是利用稀薄气体在电场中发生的等离子体反应，在低温衬底上沉积固体薄膜的一种材料制备方法，又称等离子体沉积或等离子体 CVD。等离子体反应是气体在电场中的一种击穿现象。强电场下气体中微量的电子受到电场的加速作用而获得足够高的动能，以致当其与一个中性原子或分子碰撞时即可使之电离，从而产生一个新的电子和一个正离子。这些新生的带电粒子如果有足够的平均自由程从外加电场获取足够的能量，还会一生二、二生四地产生更多的电子和正离子。由于正负电荷的这种雪崩似产生总是成对出现，气体中正负电荷的密度基本相等，因而将这种反应称作等离子体反应。

利用辉光放电淀积 a-Si∶H 薄膜，大体上包含三个基本过程。

第一个基本过程是硅烷或乙硅烷与电子反应，分解为各种活性基团和离子的混合物，其中主要为 SiH_3、SiH_2、SH 和 S 等，其中可能发生下列等离子体反应

$$e + SiH_4 = SiH + H_2 + H + e \quad (14.2\text{-}19)$$

$$e + SiH_4 = SiH_2 + H_2 + e \quad (14.2\text{-}20)$$

$$e + SiH_4 = SiH_3 + H + e \quad (14.2\text{-}21)$$

在这些反应中生成的各种 Si-H 基团还会继续被高能电子分解，生成新的 Si-H 基团或原子态氢。此外，用来稀释硅烷的高纯氢气在同一电场中也会参与等离子体反应，其产物中也有原子态氢

$$e + H_2 = 2H + e \quad (14.2\text{-}22)$$

第二个过程是反应产物向生长表面输运，同时相互作用，发生次级反应。

第三个过程是各种反应产物同生长表面发生反应，形成 a-Si∶H 薄膜。其中，上述反应中生成的各种 Si-H 基团直接参与薄膜的淀积，而原子态的氢则有可能在生长表面与已经结合进表面层的硅原子重新结合，然后返回等离子体中，导致对生长表面的腐蚀。

在典型的辉光放电淀积的 a-Si∶H 薄膜中，氢含量约为 5%～20%。这些进入 a-Si∶H 膜的氢，不仅增加了材料的带隙宽度，而且起着钝化硅悬键的作用，使 a-Si∶H 膜中硅悬键的密度降低到约 10^{15} cm^{-3} 以下。而不含氢的非晶硅中，硅悬键密度一般高达约 10^{19} cm^{-3} 以上。

在辉光放电淀积的 a-Si∶H 薄膜中，通常还含有 O、N、C 等杂质，其浓度高达 10^{18} ～ 10^{19} cm^{-3}。有趣的是，即使显著降低这些杂质的浓度到 10^{15} ～ 10^{16} cm^{-3}，a-Si∶H 的输运性质和稳定性仍无明显改善。而 a-Si∶H 膜的半导体特性却密切依赖于生长的机制和淀积的条件。

(2) 反应装置及工艺条件

图 14.2-24 是一个常见的平板式辉光放电沉积装置的示意图。在这种装置中，通常将射频电压耦合到上面电极，将下面电极接地，并同时使之起衬底支撑和加热的作用。对这种方式而言，由于等离子体被限制在两个平板电极之间，且分布比较均匀，因而有利于提高淀积薄膜的均匀性。

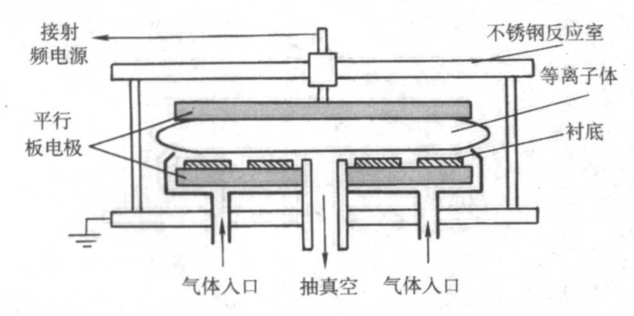


图 14.2-24 平行板电极辉光放电沉积反应室示意图

决定 a-Si∶H 膜质量的沉积参数有衬底温度、气体压力、气体流速、等离子体频率和功率以及平板电极间距等。

衬底温度至关重要，它控制着 a-Si∶H 膜中氢的含量和氢的键合组态，对其带隙宽度和微结构也发生影响。通常最佳衬底温度在约 150～250℃范围，源气体的压强也影响材料的性能，气压过低会导致离子对生长表面的严重轰击，而气压过高则在膜中导致 SiH_2 或 SiH_n 配合物的生成。源气体的流速也是一个重要的沉积参数，它决定了各种分子在等离子体中的驻留时间，从而影响生长的动力学过程。

等离子体频率的可用范围很广，从直流（DC）、射频（RF，13.56 MHz）、甚高频（VHF，30～100 MHz）到微波（2.45 千 MHz）都有应用的报导。然而不同的频率会影响等离子体的性质，特别是影响淀积的速率和离子轰击的强度。如在 VHF 和微波频率下淀积的速率会成倍增加，而离子轰击强度却会显著降低。

4 光电导高分子材料

高分子材料（Polymer Material）又称聚合物材料，是指以高分子化合物为主要原料配以增塑剂、固化剂、填料、稳定剂、色料、硫化剂和补强剂等添加剂，经人工合成得到的有实用价值的塑料、纤维和橡胶等材料，即所谓三大合成材料。高分子材料以其原料来源丰富、重量轻、可塑性好、成型加工简便、制品成本低等优点，已经占领了巨大的市场，全世界合成高分子材料按体积计的年产量早已超过了迄今用作主要结构材料的钢。虽然高分子材料因普遍具有许多金属和无机非金属材料所没有的优点而获得了迅速的发展，但现代科学技术的发展则向高分子材料提出了更高的要求。所有这些都推动着高分子材料向高性能化、功能化和生物化方向发展。随即出现了一大批具有特殊功能的高分子材料新品种，其中的许多品种已经成为发展高新技术和开发“未来产业”的重要材料，并为人们带来了巨大的经济效益。

一般来说，大多数高分子材料都是绝缘体。但某些本来不导电的高分子材料在光照射下电导率会增加 2～3 个数量级甚至会更多，达到半导体范围。这些在光激励下可以导电的高分子材料就称为光电导高分子材料，又称光导电高分子材料。

4.1 光电导高分子材料的导电机理

光电导高分子材料的光导电机理与无机材料的光电导机理类似，其理论基础就是光电导效应。在光的激发下，材料内部的载流子密度增大，从而导致电导率增加。在理想状态下光电导高分子材料吸收一个光子后跃迁到激发态，进而发生能量转移过程，产生一个载流子，在电场的作用下载流子移动产生光电流。在无机光导材料中，光电流的产生在多数情况下是价带中的电子吸收光能之后跃迁至导带，在电场力作用下，进入导带的电子和留在价带中的空穴发生迁移产生光电流。光电流的产生要满足光子能量大于价带与导带之间能量差的条件。

对于光电导高分子材料，形成光生载流子的过程分成两步完成：

第一步，光活性高分子中的基态电子吸收光能后跃迁至激发态。激发态分子有两种可能的变化：一种是通过辐射和非辐射耗散过程回到基态；另一种是激发态分子被离子化，形成所谓的电子-空穴对。

第二步，在外加电场的作用下，电子-空穴对发生解离，解离后的空穴或电子可以沿电场力作用方向移动产生光电流。

在第一步中产生电子-空穴对的过程与外加电场的大小无关，产生电子-空穴对的数量只与吸收的光量子数目和光的激发效率有关。产生的电子-空穴可以在外电场作用下发

生解离，也可以两者重新结合，造成电子-空穴对消失。电子-空穴对发生解离的比率也称为感度（G）。上述两步过程可以用下式表示

$$D+A \xrightarrow{\text{光激发}} [D^{+}A^{-}] \xrightarrow{\text{电场}} D^{+}+A^{-}$$

式中，D 表示电子给体；A 表示电子受体。

电子给体和受体可以是分子内的两个部分结构，即电子转移在分子内完成，也可以存在于不同的分子之中，电子转移过程在分子间进行。无论哪一种情况，在光消失后，电子-空穴对都会由于逐渐重新结合而消失，导致载流子数下降，电导率减小，光电流消失。

4.2 光电导高分子材料的分类

从结构上划分，一般认为下列有三种类型的高分子材料具有光电导性质。

（1）线性共轭高分子光电导材料

线性共轭高分子是重要的本征导电高分子材料，其特点是高分子主链中有较高程度的共轭结构，这类材料在可见光区有很高的光吸收系数，吸收光能后在分子内产生孤子、极化子和双极化子作为载流子，因此导电能力大大增加，表现出很强的光导电性质。由于多数线性共轭导电高分子材料的稳定性和加工性能不好，因此，在作为光导电材料方面没有获得广泛应用。其中研究较多的此类光导材料是聚苯乙炔和聚噻吩。线性共轭聚合物作为电子给体，作为光导电材料时需要在体系内提供电子受体。

（2）侧链带有大共轭结构的光电导高分子材料

带有大的芳香共轭结构的化合物一般都表现出较强的光电导性质，将这类共轭分子连接到高分子骨架上则构成光电导高分子材料。由于绝大部分多环芳香烃和杂芳烃类都有较高的摩尔消光系数和量子效率，因此可供选择的原料非常多，如萘基、蒽基、芘基等。电子或空穴的跳转机理是导电的主要手段。

（3）侧链连接芳香胺或者含氮杂环的光导电材料

含有咔唑结构的聚合物可以是由带有咔唑基的单体均聚而成，也可以是带有咔唑基的单体与其他单体共聚产物，特别是与带有光敏化结构的共聚物更有其特殊的重要意义，具有这种结构的光导高分子，咔唑基与光敏化结构（电子受体）之间通过一段饱和碳-碳链相连。与其他光导材料相比，这种结构有如下优点：一是可以通过控制反应条件，设计电子给体和电子受体在聚合物侧链上的比例和次序；二是可以通过改变单体结构和组成，改进形成的光导电膜的机械性能；三是可以选择具有不同电子亲和能力的电子受体参与聚合反应，使生成的光导高分子能适应不同波长的光线。

4.3 光电导高分子材料的应用

（1）静电复印

高分子光电导体在传感器领域最主要的应用是静电复印。在静电复印过程中，光电导体在光的控制下收集和释放电荷，通过静电作用吸附带相反电荷的碳粉。

在静电复印设备中，复印的介质由在导电性基材上涂布一层光导性材料构成。目前常用的光导材料是无机的硒化合物和硫化锌-硫化镉。它们是采用真空升华法在复印鼓表面形成光导电层，不仅昂贵，而且容易脆裂。以聚乙烯咔唑为代表的光导高分子材料目前是下一代复印材料的主要研究开发对象之一。

在无光条件下，咔唑聚合物是良好的绝缘体。当吸收紫外光（360 nm）后，形成激发态，并在电场作用下离子化，产生大量的载流子，从而使其电导率大大提高。如果要使其在可见光下也具有光导能力，则可以加入一些电子受体作为光敏化剂。

（2）光导体和场致发光材料组合成实时显示系统

聚合物光导体与无机场致发光材料 ZnS 或 CdS 串联，施加一个频率为 400 Hz 的交流电源，在没有光脉冲照射光导体时，电压降落到在光导体上，ZnS 或 CdS 不发光。当有一个光脉冲照射到光导体上时，光导体电阻变小，电压降落到无机材料上，使它场致发光。这个光又正反馈到光导体上，维持光导体的低电阻态，实现了实时显示。

此外，光敏高分子还可应用于电光调制器、液晶光阀等领域。

编写：雷天民（西安理工大学）

第3章　力敏传感器材料

力学量是常见的一种物理量，它包括压力、拉力、重力、压强、力矩、扭矩、位移、振动、速度、加速度，以及与机械应力和形变相关的各种物理量等。所谓力敏传感器材料，就是能够直接或借助器件的构造感知某种力学量的材料。利用这些材料制成的力敏传感器，通过一定方式就能将相应的力学量转化为便于测量、控制的电信号。而对这些力学量的测量、记录和控制，在科学和工程等领域有十分重要的应用价值。这些力学量的测量方式包括直接测量、差压测量、施压测量等。其测量原理也有很大差异，涉及应变效应、压阻效应、压磁阻效应、压（电）容效应、压电效应以及谐振效应、压光效应等。力敏传感器将被测力学量参数变换成为另一种便于读出的相应物理量（或状态）而达到测量的目的。根据工作原理的不同和检测方式的不同，制造力敏传感器所用的材料主要包括利用压阻效应的金属应变材料和半导体压阻材料，利用表面电荷在力场中发生变化的压电材料，以及利用相变的形状记忆材料等。

早期的力敏传感器主要是机械式传感器，大多采用金属材料，如金属薄片及各种金属弹簧，随后电阻应变传感器的出现，极大地促进了金属力敏材料的发展。1954年Smith发现了半导体的压阻效应后，使半导体力敏材料获得迅速发展，由半导体制成的力敏元件在压力、重力、流量、扭矩、加速度测量方面获得极大成功。人们还发现某些生物组织能将机械应力转变成电信号，进而发展了有机高分子材料力敏传感器，使得力敏材料从金属、陶瓷扩展到高分子材料领域。同时，力敏传感器的应用也从各个工业领域扩展到生物、医学领域，并向集成化和智能化的方向发展。

由于力敏材料所涉及的原理、特性、工艺等的类型和范围较宽，本章只对其中最基本和最典型的材料进行分析和讨论。

1　压敏材料

1.1　应变效应

导体或半导体材料在受到外界力（拉力或压力）作用时，产生机械变形，从而在材料内部产生应力，并导致其电阻值发生变化，这种因形变而使其阻值发生变化的现象称为"应变效应"。

导体和半导体的电阻值与其电阻率及几何尺寸有关，当导体或半导体受到外力作用时，这二者都会发生变化，从而导致电阻的变化。通过测量阻值的大小，就可以反映外界作用力的性质和大小。对力敏元件来说，主体材料是指元件中能实现力－电转换的电阻材料，其性能指标就是单位应变所能引起的电阻的相对变化，也被称为灵敏系数，表达式为

$$K=\frac{\Delta R/R}{\varepsilon} \quad (14.3\text{-}1)$$

式中，K 为灵敏系数；R 为无外力作用时的电阻值；ΔR 为外力引起的电阻值变化量；ε 为线应变量。K 值越大，表示 $\Delta R/R$ 越大，即材料对应变的反应能力越高，或力—电转换能力越高。对一个具体材料而言，K 是常数。

金属丝的电阻为

$$R=\frac{\rho L}{A} \quad (14.3\text{-}2)$$

式中，R 为导线的原电阻；L 为导线长度；A 为导线面积；ρ 为原电阻率。当导线受外力作用变形后，其长度、截面积和电阻率分别变化 ΔL、ΔA、$\Delta\rho$，同时引起电阻值的变化 ΔR。

根据材料的弹性变形关系可进一步得到如下关系式

$$K=1+2\mu+\frac{\Delta\rho/\rho}{\varepsilon} \quad (14.3\text{-}3)$$

因此，K 受导线的泊松比 μ 和电阻率的相对变化与应变量之比 $\Delta\rho/(\rho\varepsilon)$ 两个因素的影响。

对于金属材料，$\Delta\rho/\rho\ll 1$，式（14.3-3）中的 $\Delta\rho/(\rho\varepsilon)$ 项可以忽略不计，应变电阻的灵敏系数主要取决于式（14.3-3）的前两项。

而对于半导体压阻材料，$\Delta\rho/\rho\gg 1$，$1+2\mu$ 可以不计，灵敏系数主要取决于式（14.3-3）的最后一项。这是由于压阻材料在受外力作用时，电阻率的相对变化与所受应力之比远大于前两项之和，所以用压阻材料制成的应变计，其灵敏系数都高于金属型应变计。

1.2　电阻应变片的种类

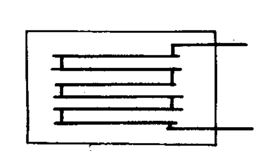
电阻应变片品种繁多，形式多样，但常用的应变片可分为两类：金属电阻应变片和半导体电阻应变片。

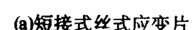
1）金属电阻应变片　金属电阻应变片主要有丝式应变片和箔式应变片两种结构形式。它们根据需要可以制作成各种形状，图14.3-1a所示为回线式应变片。

箔式应变片是利用光刻、腐蚀等工艺制成的一种很薄的金属箔栅，其厚度一般在3~10 μm，结构如图14.3-1b所示。它们的优点是表面积和截面积之比大，散热条件好，允许通过的电流较大，并可制成各种需要的形状，便于大批量生产。由于上述优点，箔式应变片有逐渐取代丝式应变片的趋势。

2）半导体应变片　半导体应变片是用半导体材料，采用与丝式应变片相同方法制成的半导体应变片。其结构如图14.3-2所示。

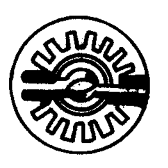
半导体应变片的工作原理是基于半导体材料的压阻效应。所谓压阻效应，是指半导体材料在其某一轴向受外力作用时，其电阻率发生变化的现象。衡量压阻材料力-电转换能力的指标是压阻系数 G，其大小取决于在外力作用下材料电阻率的相对变化 $\Delta\rho/\rho$





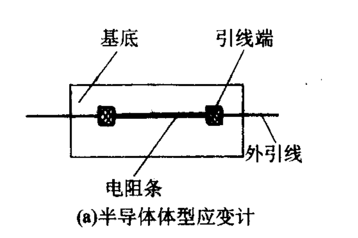




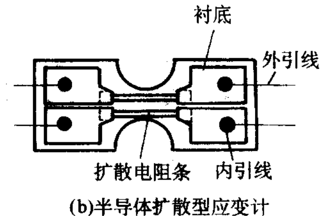


(a)短接式丝式应变片　　(b)箔式应变片

图14.3-1　金属电阻应变片结构示意图



(a)半导体体型应变计



(b)半导体扩散型应变计

图 14.3-2 半导体应变片结构示意图

$$G=\frac{\Delta\rho/\rho}{E\varepsilon} \tag{14.3-4}$$

对于灵敏系数 K，有

$$K=1+2\nu+GE \tag{14.3-5}$$

式中，E 为弹性模量；ε 为应变量；ν 为泊松比。

半导体应变片最突出的优点是体积小，灵敏度高，频率响应范围很宽，输出幅值大，不需要放大器，可直接与记录仪连接使用，使测量系统简单；但它具有温度系数大、应变时非线性比较严重的缺点。

1.3 金属应变电阻材料

金属应变电阻材料主要包括铜、铂、镍等合金系，这些合金的灵敏系数随应变的变化如图 14.3-3 所示。

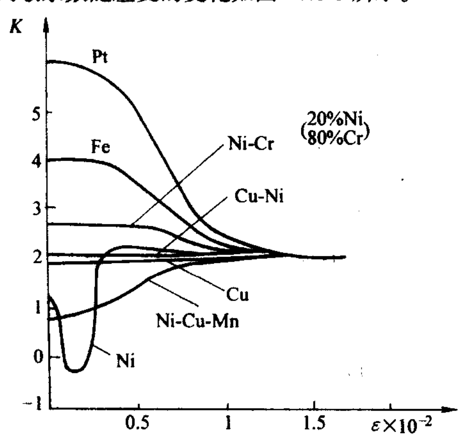


图 14.3-3 几种常用材料的灵敏系数与应变的关系

1）康铜系应变合金　康铜系应变合金是目前制造静负荷、长时间测量用金属应变计的一种较理想的敏感栅主体材料，其灵敏系数为 2 左右。它有良好的力学性能，灵敏系数相对应力的稳定性高，在塑性范围内灵敏系数几乎不变。其灵敏系数与应变的关系见图 14.3-3。改变康铜合金的成分，例如 Ni 的含量，或对其进行热处理，都可起到调整灵敏系数和电阻温度系数的作用。

康铜的耐辐射性较好，可用来制造耐辐射应变计。但这种合金应变计的低温性能不好。

2）应变锰白铜　应变锰白铜是高精度应变计专用的一种合金材料。它由白铜、锰、镍和少量的其他金属经真空熔炼而成。它的电阻温度系数小、化学稳定性较好。

3）镍铬铝铁（卡玛合金）　镍铬铝铁合金又称卡玛合金，是在镍铬中加入少量的铝和铁制成的。其主要特点是电阻率高，灵敏系数大，电阻温度系数小，并且具有较高的抗拉强度，是制造静态应变计敏感栅的理想材料。

4）镍铬合金　镍铬合金是制造中温和高温应变计的一种常用材料。其特点是电阻率高，工作温区宽，抗氧化能力强，最高使用温度可达 700℃。

5）铁铬铝合金　铁铬铝合金是制造金属应变计敏感栅的较好材料，典型成分是 Fe 70%、Cr25%、Al5%。其特点是灵敏系数大，电阻率高，当环境温度升高时，材料的弹性基本不变，抗氧化性能好，并且材料的固有频率在一定温度范围内恒定。这种合金的应变计能在较宽的温度范围内工作，它的最高静态工作温度可达 700℃，动态工作温度可达 1 000℃，而且低温性能也较好，是一种较为理想的高温应变材料。

6）铂钨合金　铂钨合金是目前高温应变计最常用的贵金属合金，其合金成分是 Pt92%、W8%。该合金的特点是抗氧化能力强，工作温度高，灵敏系数大。并且它的阻值和灵敏系数的稳定性都较好。尽管它的电阻温度系数较大，但随温度呈线性变化。

7）铂　铂是一种贵金属，是制造高温应变计的一种常用材料。其特点是灵敏系数高、耐高温、抗氧化、耐腐蚀，并有较好的延展性。

表 14.3-1 列出了上述几种金属应变材料的主要性能。

表 14.3-1 金属应变材料的物理性能

合金名称	康铜	锰白铜	卡玛	Ni-Cr 合金	铁铬铝	铂钨	铂
合金类型	铜-镍	铜-锰	镍-铬系	镍-铬	铁铬合金系	铂-钨	
电阻率/Ω·cm	0.45～0.52	0.44～0.5	1.24～1.42	1.07～1.12	1.3～1.5	0.08	0.09～0.11
电阻温度系数 /$10^{-6}K^{-1}$	±20	±2～±0.5	±20	110～130	30～40	0.7	
灵敏系数 K	1.9～2.1	1～1.9	2.4～2.6	2.1～2.3		3.5	
线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	15	15	13.3	14	14	0.3～9.2	
拉伸强度/MPa	440～686	590～640	980～1 270		780	245	
延伸率/%	≥6～15	>6～15		≥20			
最高使用温度/℃	静态 300 动态 400		静态 450 动态 800	静态 300 动态 400	静态 700 动态 1000	静态 700 动态 1000	静态 800 动态 1000
对铜热电动势 /$\mu V\cdot K^{-1}$	43	≤1			2～3		
生产厂家	上海合金厂		上海合金厂	上海合金厂	上海合金厂	昆明贵金属研究所	昆明贵金属研究所上海合金厂

1.4 半导体压阻材料硅

硅是用途最广泛的半导体材料，在传感器，包括力敏传感器领域，也得到广泛使用。单晶硅呈银灰色，硬而脆，密度为 2.42 g/cm^3。用单晶硅制造的力敏电阻可分为体型和扩散型两种。体型元件的电特性主要由在单晶硅制备过程中掺入杂质的性质决定。扩散型元件的电特性由元件制作过程中掺入的杂质决定。

单晶硅在常温下非常稳定，在高温下能与氧、氯、水蒸气等发生反应。处于熔融状态时能与氮、碳等元素反应，生成氮化硅和碳化硅。在硅中掺杂不仅影响材料的电阻率及其温度特性等电学性质，也影响材料的压阻系数。低掺杂单晶硅的压阻系数较大，但它的电阻率温度系数也较大，因此由低掺杂单晶硅制成的应变计的灵敏系数的温度系数也较大。高掺杂情况则与此相反。这种矛盾只能依照实际需要来加以调整。提高杂质浓度是改善元件温度特性的一个重要工艺手段，但杂质在硅单晶中有一定的固溶度，如图 14.3-4 所示。所以，掺杂浓度不可能无限制地增加。

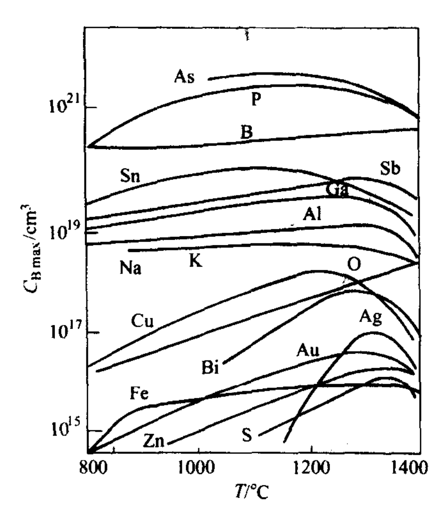


图 14.3-4　各种掺杂材料在硅中的固溶度

这里所说的杂质是指为了调节元件的电阻、灵敏系数和温度性能等有控制地掺入主体材料中的微量元素。对于金属应变材料，掺杂多在合金制备过程中进行。对于压阻材料，体型元件的掺杂也是在晶体制备过程中进行的；而扩散型元件的掺杂则是在元件的制造工艺中通过热扩散方法实现的。

由于硅的杂质扩散工艺用二氧化硅作为掩蔽膜，所以在选用掺杂剂时要考虑杂质穿透掩膜的能力。因为镓和铝穿透二氧化硅的能力较强，在力敏元件的制造工艺中一般不选择它们作为掺杂剂。硼和磷在二氧化硅中的扩散速度很慢，用含有这些元素的掺杂剂材料作为杂质源进行的掺杂过程易于控制，在实际工艺中常常分别作为 p 型单晶硅和 n 型单晶硅的掺杂剂。制造扩散型力敏元件常用的杂质源，对 p 型掺杂有硼微晶玻璃、氮化硼片、氮化硼粉、三氧化二硼和溴化硼，对 n 型掺杂则常用三氯氧磷和含磷陶瓷片等。

力敏元件的基体（或基底）通常是指支撑敏感体或将被测件表面的应变传递给应变计的结构部分。因此，用作基体的材料应具有较高的抗拉强度和抗剪切性能，并能与力敏部分牢固结合，实现应力的有效传递，还要有较高的热稳定性、化学稳定性和绝缘性。目前力敏元件制造工艺中使用的主要基体材料有高铝瓷、微晶玻璃、无碱玻璃纤维布和某些半导体材料等。

1.5 压敏半导体陶瓷 ZnO

压敏陶瓷是对电压变化敏感的非线性电阻陶瓷，用这种陶瓷材料制造的电阻元件的伏安特性曲线如图 14.3-5 所示。与线性电阻相比，压敏电阻的最大特点是当电压低于某一临界值时，其阻值非常高，流过其中的电流几乎为零，似一绝缘体；但当电压超过这一临界值时，其电阻急剧减小，接近于导体。这一电压称为“阈值电压”或“压敏电压”。

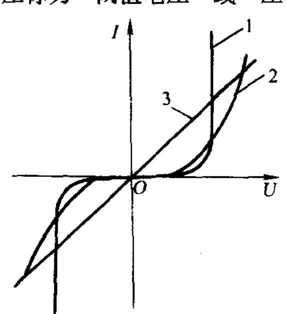


图 14.3-5　压敏电阻的 $I-U$ 曲线

1—ZnO 压敏阻；2—SiC 压敏电阻；3—线性电阻

目前，压敏陶瓷主要有 SiC 和 ZnO 两大类。由于氧化锌压敏特性远优于 SiC，目前应用最广、性能最好的是 ZnO 压敏半导体陶瓷，所以本节主要讲述 ZnO 压敏陶瓷。

ZnO 具有纤锌矿的晶体结构，如图 14.3-6 所示。氧离子以六角密堆方式排列，锌占据四面体空隙的一半。晶格常数为 $a=0.324$ nm，$c=0.519$ nm，$c/a=1.6$。

ZnO 的禁带宽度为 3.34 eV，属宽禁带半导体，其本征晶格缺陷使其通常呈 N 型。

ZnO 电阻元件的电流 - 电压 I-U 特性曲线如图 14.3-7 所示。该曲线可分成小电流区（Ⅰ）、中电流区（Ⅱ）和大电流区（Ⅲ）。

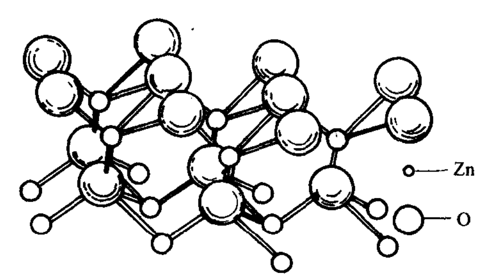


图 14.3-6　ZnO 的晶格结构

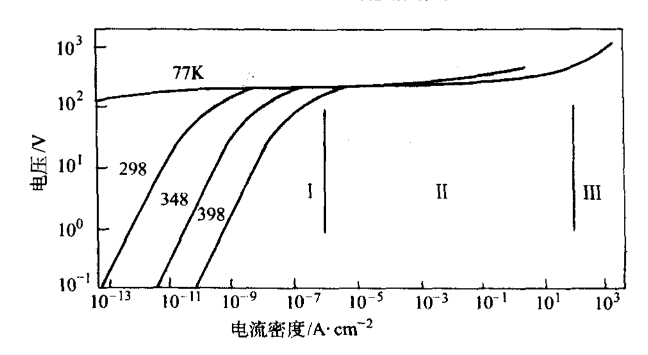


图 14.3-7　ZnO 的电流-电压特性

（Ⅰ）区所对应的外加电压很低，称为预击穿区。该区的 $I-U$ 特性呈现 $\lg I \propto U^{1/2}$ 的关系。具有高阻抗和负的电阻温度系数特性。而且，$I-U$ 特性随温度变化较大。温度升高，$I-U$ 特性移向高电流方向。

（Ⅱ）区称为击穿区。与预击穿区相比，该区曲线具有非常强的非线性特征，其 $I-U$ 关系可以用下式表示

$$I=\frac{U}{C^{\alpha}} \tag{14.3-6}$$

式中，C 为材料常数；α 是衡量非线性强弱的重要参数，可通过实验方法求得。

由 α 的几何意义来看，α 值越大，非线性越强。必须指出，在很宽的电流范围内，α 不是常数。在小电流和大电流端 α 均有所下降；在击穿区 α 值最大。压敏电阻器的电阻值对电压的变化是十分敏感的，α 值可达 60 以上。不同的压敏电阻器 α 达到最大值时的电压不同。一般来讲，在一定的几何形状下，电流在 1 mA 附近时，ZnO 压敏电阻器的 α 可达到最大值。因此，往往取 1 mA 电流所对应的电压作为 I 随 U 陡峭上升的电压标志。把此电压（U_{1mA}）称为压敏电压。

（Ⅲ）区是大电流回升区，其非线性特征较弱。控制 ZnO 的晶粒大小会改变体电阻，可使 α 接近 1，几乎成线性。

由上式可知，当 $\alpha=1$ 时，C 正好是欧姆电阻值。C 值越大，一定大小的电流所对应的电压也高。所以有时称 C 为非线性电阻值，C 值与压敏电阻器的几何尺寸有关，为了比较不同材料的 C 值，把压敏电阻器上流过 1 mA/cm^2 电流时每毫米长度上的电压降定义为该压敏电阻器的 C 值。它反映了材料的特性和材料压敏电压的高低，故把 C 值称为材料常数。

压敏氧化锌陶瓷的高度非线性电压-电流关系，主要由绝缘晶界层决定。两个 ZnO 晶粒的交界处，形成半导体-绝缘体-半导体结构。在晶界区，化学计量比的偏离，杂质的富集，导致许多陷阱的出现。晶界面区存在深的陷阱能级，使晶粒表面能带弯曲，造成肖特基型势垒（图 14.3-8a）。图中，Φ_0 为势垒高度，E_C 为导带底能级，E_F 为费米能级，E_V 为价带顶能级，b 为耗尽层厚度，约 10～100 nm，即晶粒表面层的自由电子被晶界受主态俘获而消耗尽的厚度。在压敏电阻器上施加电压时，能带发生弯曲（图 14.3-8b）。若对右边的势垒施以反向偏压，左边势垒则处于正向偏置状态。在反向偏压作用下的右边，耗尽层 b_R 加厚了，势垒高度 Φ_R 比 Φ_0 高得多；而正向偏压作用下的左边，耗尽层 b_L 减薄，势垒高度 Φ_L 比 Φ_0 小。

在中等场强和中等温区，$I-U$ 特性处于预击穿区，$\lg I$ 与 $U^{1/2}$ 是直线关系，其斜率，也即电流 I 随电压 U 的变化率，与温度的关系很大。在反向偏压下，向势垒右边流动的电子的来源，一部分是左边 ZnO 晶粒中的导带电子；另一部分是被晶界的陷阱能级陷落的电子。在一定的温度下，这些电子都会因热激发而逸出，受偏置电压的作用而向右流动。

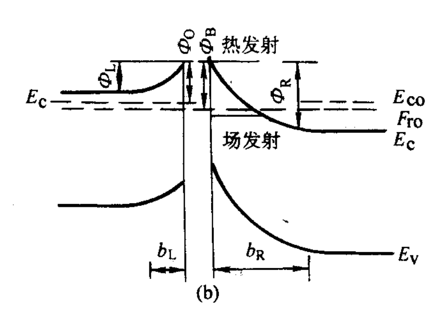


图 14.3-8 ZnO 晶粒表面能带及加偏压后势垒变化应变

在击穿区，当外加电场强度足够高时，晶界界面能级中堆积的电子，不需要越过势垒，而是直接穿越势垒进行导电，称为隧道效应。隧道效应引起的电流很大，达到击穿的程度。

使用中，在 ZnO 中常加入 Bi_2O_3、Sb_2O_3、CoO、MnO 和 Cr_2O_3 等。这些氧化物不是固溶于 ZnO 中，而是偏析在晶界上形成阻挡层，起了提高晶界区阻挡层电势的作用。在电场较低时，由于有它的阻挡，材料的电阻率高。但当外加电压达到击穿电压时，高的电场强度使界面中的电子穿透势垒层，引起电流急剧上升，表现出明显的非线性效应。在 ZnO 中同时加入 Bi_2O_3、Sb_2O_3、Co_2O_3、MnO_2，可将 α 值提高到 50。再加入 Cr_2O_3 或 SnO_2 或 SiO_2，可使其特性易于控制，便于实用。生产中常用的配方为

$(100-x)$ ZnO + $x/6$ $(Bi_2O_3+2Sb_2O_3+Co_2O_3+MnO_2+Cr_2O_3)$

在 $x=3$ 时，非线性系数最大，压敏电压随 x 增加而提高。

2 压电与铁电陶瓷

自 1880 年法国科学家 Jacques curie 和 Pierre Curie 发现具有科学意义的的压电效应以来，人们在压电理论和压电器件方面进行了大量的研究工作。如 1881 年，李普曼（G. Lippman）根据能量守恒和电荷量守恒的原理，推测逆压电效应（converse piezoelectric effect）的存在。1916 年，郎之万（Langevin）用压电石英晶体制作成水下发射和接收换能器，并用于探测水下的物体。1917 年，美国贝尔（Bell）实验室的 A. M. Nicolson 制成压电拾音器和扬声器，1918 年，卡迪（Cady）研究了罗息盐晶体在机械谐振频率附近特异的电性能，导致罗息盐电声器件问世。1919 年，用罗息盐制成了电声元件，这为压电材料在通信技术和频率控制等方面的应用研究奠定了基础。随后罗息盐又在滤波器、换能器和声纳等方面获得了应用。1921 年，相继研制成功石英谐振器和滤波器，开创了压电效应在稳频、计时和电子技术方面的应用。但是，在二次世界大战以前，压电材料和压电器件的发展还是比较缓慢的。自第二次世界大战以来，由于军事上的需要，人们加快了压电材料的研究。20 世纪 40 年代中期，美国、前苏联和日本等国各自独立地发现了具有铁电特性的 $BaTiO_3$ 陶瓷的压电效应，发展了极化处理法，通过高温下施加直流电场使随机取向晶粒高度同向化，获得压电陶瓷。$BaTiO_3$ 压电陶瓷的发现结束了压电材料局限于单晶的局面。1947 年，采用 $BaTiO_3$ 压电陶瓷制成了拾音器，这对压电材料的应用具有重大意义，极大地刺激了压电陶瓷材料的研究与应用开发。20 世纪 50 年代初，美国贾菲（B. Jaffe）公布了 Pb(ZrTi)O_3 即 PZT 压电陶瓷，它具有比 $BaTiO_3$ 更大的耦合系数、更高的居里点，而且可通过变更成分在很宽的范围内调整性能，以满足不同的需要。PZT 压电陶瓷的发现，揭开了压电陶瓷的崭新一页。到 60 年代，以 Pb(ZrTi)O_3 为基础进行掺杂改性处理，发展了三元系和四元系压电陶瓷。

近年，压电陶瓷已用于传感器、驱动器、阻尼降噪等智能系统。用 88 层压电陶瓷片做成的驱动器可在 20 ms 内产生



50 μm的位移。若其形变被束缚，则产生正比于电压的机械力，可使材料的缺口疲劳寿命提高一个数量级。驱动器已用于光跟踪、自适应光学系统、机器人微定位器等。压电陶瓷也用于小电机。压电陶瓷和聚合物组成的传感器已用于人工智能系统。压电陶瓷纤维复合材料，集传感器和驱动器于一身，用于自适应结构的智能系统。

2.1 压电陶瓷的结构与原理

在无对称中心的晶体上施加一个应力时，晶体发生与应力成比例的极化，导致晶体两端表面出现符号相反的电荷；反之，当对这类晶体施加一个电场时，晶体将产生与电场强度成比例的应变。这两种效应都称为压电效应，前者称为正压电效应，后者称为逆压电效应。

某些没有对称中心的晶体会由于温度的变化而极化，引起表面电荷的变化，这种现象称为热释电效应（pyroelectric effeet）。热释电效应是由于晶体中存在自发极化引起的，压电体不一定都具有热释电性。但热释电体一般都具有压电性。

在热释电晶体中，又有若干种晶体不但在某温度范围内具有自发极化，而且其自发极化强度可以因外电场而反向，这就是所谓的铁电体。

电介质、压电体、热释电体和铁电体之间的关系可用图14.3-9表示。

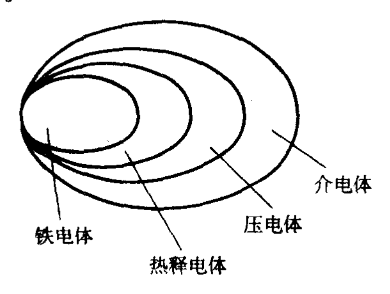


图 14.3-9 电介质分类及相互关系

从晶体结构看，属于钙铁矿型、钨青铜型、焦绿石型以及含铋层结构的陶瓷都具有压电性。但目前用得最广泛的压电陶瓷，如钛酸钡、钛酸铅、锆钛酸铅等，都属于钙钛矿类陶瓷材料。钙钛矿的结构如图14.3-10所示。

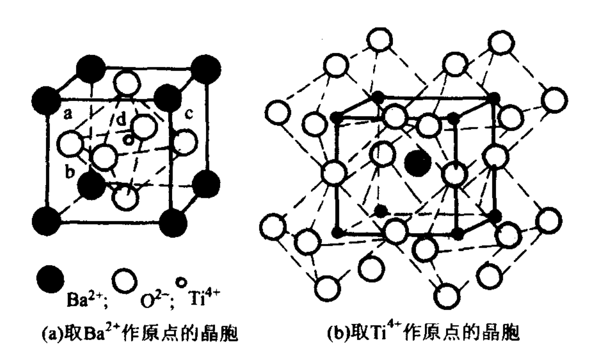


图 14.3-10 立方钙钛矿结构

（图中实线包围的平行六面体）及TiO_6八面体连接的空间结构
图中用虚线连接了TiO_6八面体，八面体后的O^{2-}离子没有画出

压电陶瓷的压电性与钙钛矿结构和它的自发极化密切相关，下面以具有钙钛矿结构的$BaTiO_3$为例讨论陶瓷材料压电性产生的根源。

观察图14.3-10中的氧八面体abcd平面，放大后如图14.3-11中所示，Ti离子直径为0.128 nm，O离子半径r为0.132 nm，$BaTiO_3$晶胞尺寸为0.400 5 nm。那么abcd正方形对角线两氧原子间的空隙为0.136 5 nm，它大于Ti离子直径。因此，Ti^{4+}在八面体空隙间有偏离中心的可能。但因为是等轴晶系，Ti^{4+}在各个方向偏离的概率相等，所以$BaTiO_3$此时为顺电相。这是温度高于居里点（120℃）的情况。当温度低于居里点时，$BaTiO_3$为四方晶系，即$a=b<c$，如图14.3-12所示。这时因为温度低，Ti^{4+}的振动较弱。且沿c轴偏离中心位置的概率比沿a、b轴偏离中心的概率大很多，因此产生自发极化。极化方向相同的偶极子在一起形成电畴。在极化处理以前电畴分布是杂乱无序的，因此陶瓷材料的宏观极化强度为零。极化处理后，各电畴在一定程度上按外电场取向排列，因此陶瓷的极化强度不再为零。这种极化强度以束缚电荷的形式表现出来，如图14.3-13所示。

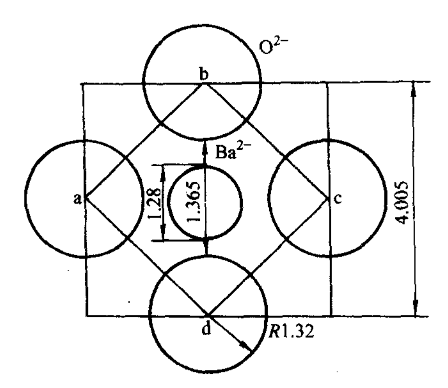


图 14.3-11 立方钙钛矿中的氧八面体 *abcd* 平面

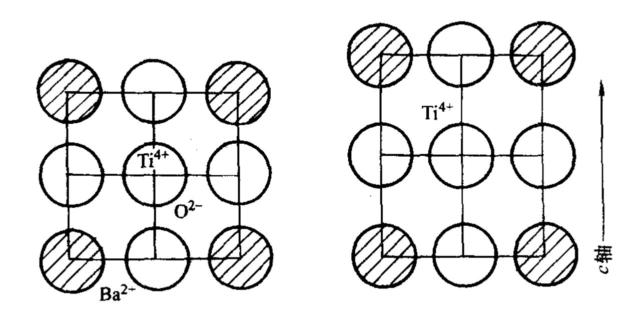


图 14.3-12 $BaTiO_3$ 的自发极化

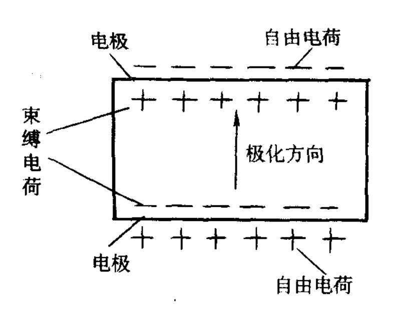


图 14.3-13 陶瓷片内的束缚电荷与电极表面上的吸附电荷示意图

若在陶瓷片上加一个与极化方向平行的压力F，如图14.3-14所示，则在F的作用下，瓷片发生变形。这时，由于c轴被压缩，钛离子位移的概率变小，极化强度降低，因而必须释放部分原来吸附的表面电荷，出现放电现象。当F撤除后，陶瓷片恢复原状，晶胞c轴变长，极化强度又变大，电极上又多吸附一些自由电荷，出现充电现象。这种由机械力变为电的效应，或者说由机械能变为电能的现象，称为正压电效应。

若在陶瓷片上施加一个与极化方向相同的电场，如图

14.3-15 所示，该电场将起到增大极化强度的作用。极化强度增大，即表示钛离子位移增大，陶瓷片发生伸长变形。这种由电转变为机械运动，或者说由电能转变为机械能的现象，称为逆压电效应。

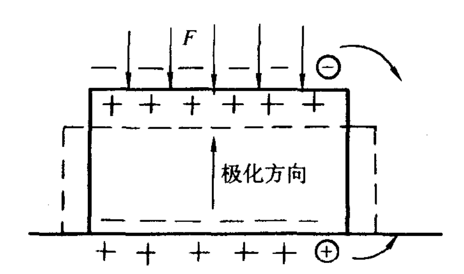


图 14.3-14 正压电效应示意图

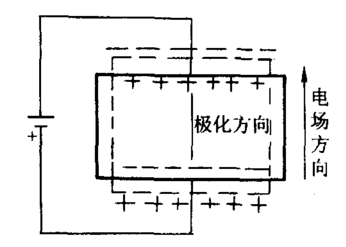


图 14.3-15 逆压电效应示意图

2.2 压电陶瓷的性能参数

压电陶瓷是一种各向异性的材料。

描述压电陶瓷的主要参数包括介电常数 ε、介电损耗角的正切 $\tan\delta$、压电常数 g_{33}、机械品质因数 Q_m 和机电耦合系数 K^2 等。

1）介电常数　介电常数反映了材料的介电性质（或极化性质），通常用相对介电常数 ε 表示。当压电材料的电行为用电场强度 $\boldsymbol{E}$ 和电位移 $\boldsymbol{D}$ 作变量来描述时，则有

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon \boldsymbol{E} \tag{14.3-7}$$

由于 $\boldsymbol{D}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 都是矢量，在直角坐标系中，上式可表示为下列矩阵形式

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

此时，介电常数 ε_{ij} 是一个二阶对称张量，单位是 F/m 。实际上，由于晶体结构的对称关系使得 $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$、$\varepsilon_{13} = \varepsilon_{31}$、$\varepsilon_{23} = \varepsilon_{32}$，介电常数的 9 个分量中最多只有 6 个是独立的。

有时也使用相对介电常数 ε_r，它与介电常数的关系为 $\varepsilon_{ij}/\varepsilon_0$，$\varepsilon_0$ 为真空介电常数，其值为 8.85×10^{-12}F/m，相对介电常数是无量纲的物理量。对于压电陶瓷片，可用下式计算介电常数

$$\varepsilon = Cd/A \tag{14.3-8}$$

式中，C 表示电容，F；d 表示电极距离，m；A 表示电极面积，m^2。

对于压电材料，设其极化方向为 Z，则 $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} \neq \varepsilon_{33}$，因此，经极化处理后的压电材料一般有两个介电常数 ε_{11} 和 ε_{33}。因压电材料具有压电效应，所以当其处于不同的机械条件时，所测得的介电常数值也不同。在机械自由的条件下，称为自由介电常数，以 ε_{ijT} 表示；在机械受夹的条件下则成为受夹介电常数，以 ε_{ijS} 表示。这样，沿方向 Z 极化的压电材料有四个介电常数：ε_{11T}，ε_{11S}，ε_{33T}，ε_{33S}。

2）介质损耗　在交变电场下，压电材料所积聚的电荷有两种分量：一种为有功部分（同相）；另一种为无功部分（异相，超前 90°）（如图 14.3-16 所示）。

前者由电导过程引起，后者由介质弛豫过程引起。介质损耗即为上述的异相分量与同相分量的比值，通常用 $\tan\delta$ 表示，$\tan\delta$ 与压电材料中能量损耗成正比，因此也往往把它叫做损耗因子，或直接叫做介质损耗。

$$\tan\delta = J_r/J_c \tag{14.3-9}$$

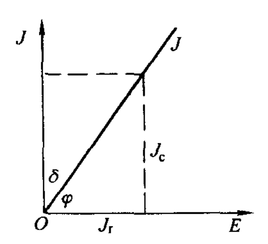


图 14.3-16 交流电路矢量示意图

压电材料存在介质损耗的一个原因是电导过程，即漏导损耗。此过程在高温和强电场的情况下尤为显著。可用图 14.3-17 所示的等效电路表示漏导损耗，由图可得

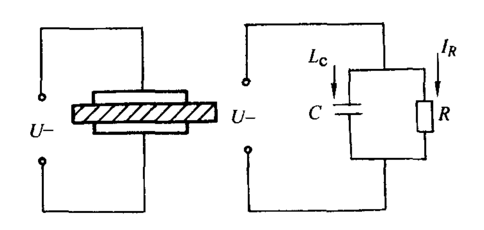


图 14.3-17 漏导损耗的等效电路

$$\tan\delta = I_r/I_c = 1/(\omega CR) \tag{14.3-10}$$

式中，ω 为交变电场的角频率；C 为介质电容；R 为损耗电阻。

介质损耗的另一个原因是极化弛豫过程，即极化损耗，由偶极矩转向时引起的，其中也包括了电畴壁运动所消耗的能量。极化损耗的等效电路较复杂，这里不予介绍。

3）压电系数 d　压电系数 d 是压电介质把机械能（或电能）转换为电能（或机械能）的比例系数，反映了应力或应变和电场或电位移之间的联系，以及材料机电性能的耦合关系和压电效应的强弱。压电系数 d 定义为单位机械应力 T 所产生的极化强度 P 或者单位电场强度 V/x 所产生的应变 $\Delta x/x$，则

$$d = P/T \tag{14.3-11}$$

或

$$d = (\Delta x/x)/(V/x) = \Delta x/V \tag{14.3-12}$$

式中，d 的单位为 C/N（库仑/牛顿）或 m/V（米/伏）。最常用的为横向压电系数 d_{31} 和纵向压电系数 d_{33}（脚标中第一位数字表示压电陶瓷的极化方向；第二位数字表示机械振动方向）。

4）压电系数 g　压电系数 g 为单位应力 T 所产生的电场强度 E，或是单位电荷所产生的应变，则

$$g = \Delta E/T \tag{14.3-13}$$

式中，g 的单位为 V·m/N（或 m^2/C）。

d 与 g 都叫压电系数，它们从不同的角度反映了材料的压电特性。d 用得比较普遍，但在接收型换能器、拾音器、高压发生器等场合则使用 g，g 又称为压电电压系数。

5）机械品质因数 Q_m　在外加电场的频率与压电体的谐振频率 f_r 相一致时，就会由于逆压电效应而产生显著的机械谐振，将电能转变为机械能，或者再通过正压电效应而在压电体的另一端输出该特定频率的电信号。多种压电元件，如压电滤波器、谐振换能器、压电音叉、超声波清洗机等，

主要是利用压电体的谐振效应。当压电体受到电场作用而产生机械谐振时，由于克服晶格形变时产生的内摩擦要消耗一部分能量，造成机械损耗。机械品质因数 Q_m 定义为

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{振子储存的机械能}}{\text{谐振一周机械损耗的能量}} \quad (14.3\text{-}14)$$

不同压电器件对压电陶瓷材料的机械品质因数有不同的要求。多数陶瓷滤波器要求压电陶瓷 Q_m 值要高，而音响器件及接收型换能器的 Q_m 值要低。

6) 机电耦合系数 K^2　K^2 是综合反映压电陶瓷的机械能与电能之间耦合关系的物理量。机电耦合系数的定义为

$$K^2 = \frac{\text{通过逆压电效应转换的机械能}}{\text{输入的电能总量}} \quad (14.3\text{-}15)$$

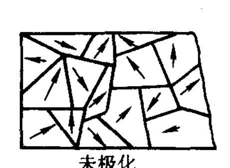
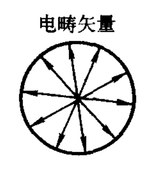
对于逆压电效应

$$K^2 = \frac{\text{通过压电效应转换的电能}}{\text{输入的机械能总量}} \quad (14.3\text{-}16)$$

从应用的角度来看，不同用途的压电材料对上述的各参数有不同的要求。在超高频和高频器件中使用的材料，要求介电常数和高频介质损耗要小。用作换能器材料，要求耦合系数大，声阻抗匹配要好。用作标准频率振子，则要求稳定性高，Q_m 值高。用作延迟线材料，除稳定性好外，还要考虑声传播速度。

2.3 铁电性与铁电陶瓷

压电效应只能出现在构造上不存在对称中心的异极晶体中，陶瓷通常是各向同性，结构上具有球面对称的特征，故不具有压电效应。但是，若陶瓷的主晶相是铁电陶瓷，通过外加直流电场使铁电陶瓷的自发极化方向在电场作用下重新取向，使铁电陶瓷各晶粒的自发极化轴沿外电场取向，则各个晶粒原来相互抵消的自发极化对外呈现出宏观的剩余极化，图 14.3-18 示出的是外加电场使自发极化重新排列的示意图。压电陶瓷实际上是由极化处理的铁电陶瓷得到的。

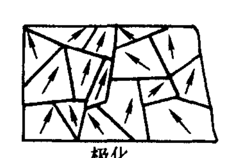
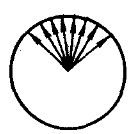



图 14.3-18　铁电陶瓷极化处理示意图

1) 铁电体的自发极化　自发极化是铁电体特有的一种极化形式。在某温度范围内，当不存在外加电场时，原胞中的正负电荷中心不互相重合，也就是说，每一个原胞具有一定的固有偶极矩，这种晶体的极化形式就是“自发极化”。如果晶体在某一方向出现自发产生的偶极矩，这个方向就是自发极化轴。出现自发极化的必要条件是晶体不具有对称中心，但并不是所有不存在对称中心的晶体都能出现自发极化。根据转动对称性，晶体被划分为 32 种类型。在晶体的 32 个点群中，有 21 个不具有对称中心，其中 20 个呈现压电效应，而这 20 个压电性晶体中的 10 个具有自发极化现象，有时称为极性晶体，又因受热产生电荷，故又称为热释电晶体。在这些极性晶体中因外加电场作用而改变自发极化方向的晶体便是铁电晶体。因此反过来说，凡是铁电体必然是热释电体，而热释电体也必然是压电体。

电滞回线是铁电性的客观反映，是铁电体的一个特征。电滞回线表示铁电材料体中存在电畴。电畴是指自发极化方向相同的小区域，铁电体中一般包含着多个电畴。对晶轴来说每个电畴中的极化强度有一定的方向，如果是多晶体，由于晶粒本身的取向是任意的。不同电畴中极化强度的相对取向可以是无规律的。但若是单晶体，不同电畴中极化强度的相对取向之间则存在着简单的关系。电滞回线是铁电体的极化强度 P 随外加电场强度 E 的变化轨迹，如图 14.3-19 所示。

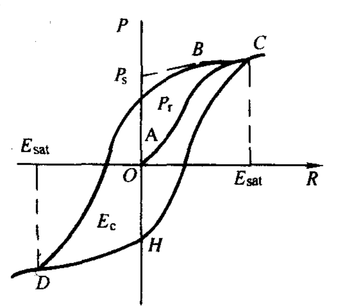


图 14.3-19　铁电体的电滞回线

为明确起见，这里只考虑单晶体的电滞回线，并且设极化强度的取向只有两种可能，即沿某轴的正向或负向。设在没有外电场存在时，晶体的总电矩为零，即晶体的两类电畴中极化强度方向互相反向平行。当外电场施加于铁电体晶体时，极化强度沿电场方向分量的电畴变大。而与之反平行方向的电畴则变小。这样，随着电场强度的增加，铁电体的极化强度开始时慢慢增大，其后，随着电场强度的增加而迅速增大，如图 14.3-19 中的 OAB 曲线所示。当电场强度 E 继续增大到使晶体内只存在与 E 同向的单个电畴时，铁电体的极化强度达到饱和，相当于图中 C 附近的部分。若再继续增大电场强度 E，则极化强度 P 随 E 线性增长（这时，与一般线性电介质相同）。将这些线性部分（BC）外推外电场为零时，交于 P 轴上所得的截距称为饱和极比强度 P_s，对应于 C 点的外加电场强度称为饱和电场强度 E_{sat}，饱和极化强度 P_s 实际上是每个电畴原来已经存在的极化强度，因此 P_s 是对每个电畴而言的。如果电场强度自图中 C 处开始降低，晶体的极化强度也随之下降。但是当电场强度降为零时，晶体的极化强度并不等于零，还存在一个剩余极化强度 P_r。必须注意的是，剩余极化强度是对整个晶体而言的。当电场反向时，剩余极化强度迅速降低，至反向电场达到 E_c 时，剩余极化全部消失，晶体的极化强度为零，这时的电场强度 E_c 称为矫顽电场强度。如果反向电场强度继续增大时，晶体的极化强度也反向，并随反向电场强度的增大，反向极化强度也迅速增大，当达到 D 处时，反向极化强度达到饱和，此后电场由负值（$-E_{sat}$）连续变为正饱和值（E_{sat}）时，极化强度则沿回线的另一部分 DHC 曲线回到 C 点，构成一闭合曲线，此曲线称为电滞回线。如果矫顽电场强度大于晶体的击穿场强，那么在极化反向之前晶体已被击穿，便不能说该晶体具有铁电性了。

2) 铁电体的电畴　电滞回线表明，极化强度随外电场反向而反向，极化强度反向是电畴反转的结果，所谓电畴是指铁电体内部，自发极化方向一致的区域。电畴与电畴之间的界面称为畴壁。铁电晶体通常为多电畴体，每个电畴中的自发极化具有相同的方向，而不同电畴中自发极化的取向有着简单的关系。有些铁电体（如铌酸锂）的自发极化仅具有两个可能的取向，即反向平行取向，这样的电畴称为 180°电畴，其畴壁称为 180 °畴壁。有些铁电体（如钛酸钡）相邻电畴自发极化强度取向之间的可能夹角有 90°和 180°，分开

自发极化方向成直角的两个畴的畴壁，称为 90°畴壁。图 14.3-20 为畴结构示意图。对于多晶铁电体，由于各晶粒间晶轴取向的完全任意性，因此，就整个多晶体而言，不同电畴中自发极化的相对取向之间没有任何规律性。

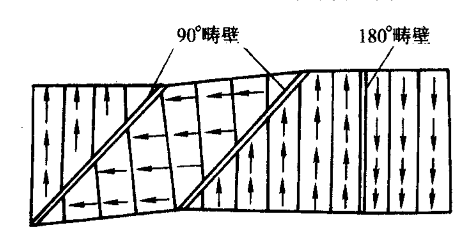


图 14.3-20 90°畴壁和 180°畴壁示意图

晶体如果只由一个电畴组成，则称为单畴晶体。但是，通常铁电晶体不能自发地形成单电畴，在强的电场作用下才能使多畴晶体转变为单畴晶体。在强的外电场作用下，多畴晶体中自发极化平行或接近于外电场方向的电畴的体积，将由于新畴核的形成和畴壁的运动而迅速扩大，其他方向的电畴体积则迅速减小并消失，使整个晶体变成一个单电畴体。新畴核形成和畴壁运动的动力学过程称为电畴的反转过程，这种反转过程具有某种滞后特性，因此，在交变电场作用下，铁电体表现出电滞回线的特性。只有单畴晶体才能充分显现出材料的铁电性、压电性和热释电性，因此要对多畴晶体进行单畴化处理，这个过程也称为极化。通常是沿铁电晶体的极轴对多畴晶体施加外电场来对多畴晶体进行单畴化的，在居里温度附近只需用较小的电场，单畴化更容易进行。

对于多晶陶瓷材料，在未极化处理前，每个晶粒内也和单晶体一样，存在自发极化的磁畴，相邻电畴自发极化强度取向之间的可能夹角有 90°和 180°，晶粒内部的磁畴分布是杂乱无序的，宏观上不显现铁电性和压电性，在施加电场后，材料被极化，电畴转向与外电场一致的方向，从而在宏观上显现出了压电和铁电效应。如图 14.3-21 所示。

研究表明，铁电体的自发极化在一定的温度范围内呈现，当温度高于某一临界温度 T_c 时，自发极化消失（$P_s=0$），铁电晶体从铁电相转变为非铁电相（又称顺电相），这一临界温度称为居里温度（或居里点）。一般从高温到低温是从顺电相转变为铁电相。在这一转变过程中，晶体的结构必然发生轻微的畸变，所以这是个相变过程，晶体的许多物理性质呈反常现象。从热力学观点看，铁电体的相变可分为一级相变和二级相变。对于一级相变，伴随有潜热的发生；对于二级相变，则出现比热突变。铁电相中自发极化强度是和晶体的自发电致形变相关的，所以铁电相晶格结构的对称性要比非铁电相（顺电相）的为低。

如果晶体具有两个或两个以上自发极化相（铁电相），则在不同的温度下可能发生好几次相变，通常只把温度最高的相变点称为居里点，而把其他相变点称为转变点。铁电体由非自发极化状态过渡到自发极化状态，或者由一个自发极化相转变为另一个自发极化相时，介电性能发生显著变化。其中在居里点处，自发极化强度由零突然（－级相变）或连续地（二级相变）增大，介电常数达到最大值。在转变点上自发极化强度也有相应的变化。

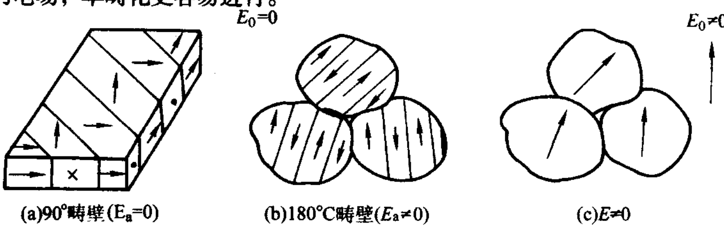


图 14.3-21 压电体电畴极化方向示意图

3）反铁电陶瓷 如果陶瓷晶内电畴中行或列上的离子沿反方向平行排列，因而每个电畴中存在 2 个相反的自发极化强度，宏观上极化强度等于零，在低电场下，极化强度度与电场强度 E 成正比，当 E 大于 E_c 时，显示出双电滞回线特性，如图 14.3-22 所示。

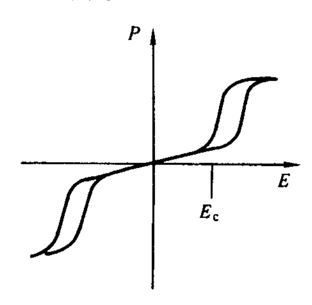


图 14.3-22 反铁电陶瓷的双电滞回

像这种在一定温度和电场条件下能呈现双重电滞回线的特性称为反铁电性陶瓷，相应的材料称为反铁电材料。反铁电体在居里温度 T_c 处发生相变，也能出现介电异常现象，$T>T_c$ 时为顺电相，$T<T_c$ 时为反铁电相。反铁电陶瓷在足够大的电场作用下，能从稳态的反铁电相转变为暂稳态的铁电相，当电场减小或为零时，暂稳态的铁电相又变成稳态的反铁电相；前者是储存电能的过程，而后者是释放电能的过程，并往往伴随有晶体结构和电荷的变化。反铁电体和铁电体的结构相近，几乎具有铁电体的所有特性。$PbZrO_3$ 是一种典型的反铁电体，属钙钛矿型结构，居里温度为 503 K。在 503 K 以上为立方晶系的顺电相，在 503 K 以下，为四方晶系的反铁电相，在居里点，介电常数发生突变达到最大值。纯 $PbZrO_3$ 相变场强 E_c 很高，温度达到居里点附近时才能激发出双电滞回线。为了改善其烧结性和降低相变场强和温度，在室温能激发出双回线，发展了以 Pb（Zr，Ti，Sn）O_3 固溶体为基的反铁电陶瓷，如 $Pb_{0.94}La_{0.04}(Zr_{0.42}Ti_{0.18}Sn_{0.4})O_3$ 和 $Pb_{0.99}Nb_{0.02}((Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{0.95}Ti_{0.05})_{0.98}O_3$ 等。

用电场强迫法能使稳态的反铁电相转变为暂稳态的铁电相的物理现象，使反铁电体具有较大的应用价值，例如，利用储存电能和释放电能的这一电荷变化过程来制造高压大功率储能电容器和非线性元件；利用反铁电相和铁电相的转变过程必然伴随有体积的变化，可实现电能与机械能之间的转换，制成反铁电换能器。

2.4 典型的压电陶瓷与铁电陶瓷材料

1）$BaTiO_3$ 系压电陶瓷 最富有典型意义和实用价值的 ABO_3 结构的压电材料是 $BaTiO_3$，随着温度的变化，该材料产生的相变过程以及自发式极化的变化过程如图 14.3-23 所示。

当 $T>120$℃ 时，晶体具有正负电荷中心完全重合的立方晶格结构，不呈现自发极化及压电特性图 14.3-23d $T=T_c$



=120℃ 时具有 ε 的极值，该温度被称为居里温度。在 $T=0\sim120$℃ 区间，晶体具有正方晶格结构，晶胞沿 c 轴伸长，$c/a>1$，由于 Ti^{4+} 离子处于晶格对称中心上方，从而具有较高的自发极化率和压电特性（图 14.3-23c）。在 $T=-90\sim0$℃ 区间，晶体具有斜方晶格结构，在晶胞面对角线方向存在自发极化现象和压电效应（图 14.3-23b）。在 $T<-90$℃时，晶体具有三斜晶格结构，在晶胞体对角线方向存在自发极化现象及压电效应（图 14.3-23a）。随着温度的变化造成结晶结构的改变而导致的自发极化效应的变化，可由介电系数的温度曲线表征（图 14.3-24）。

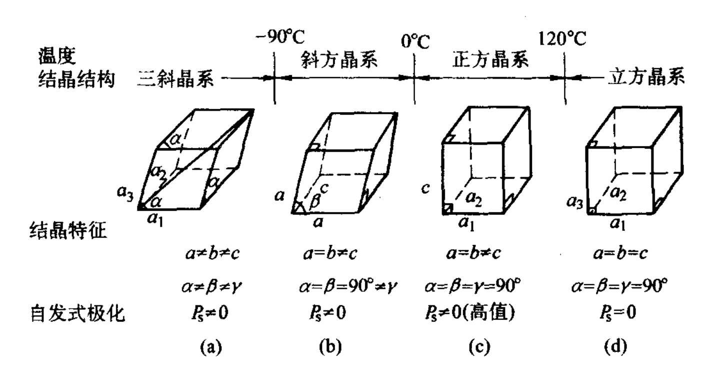


图 14.3-23 $BaTiO_3$ 晶体结构随温度变化示意图

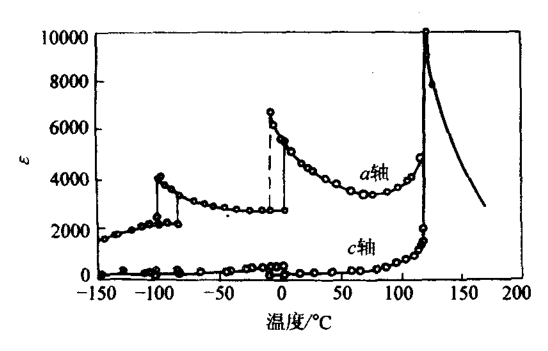
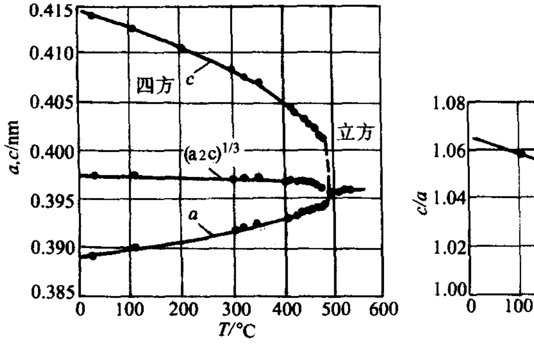


图 14.3-24 $BaTiO_3$ 介电系数的温度关系

在钛酸铅压电陶瓷出现之前，$BaTiO_3$ 是主要应用的压电陶瓷。纯 $BaTiO_3$ 的主要缺点是居里点不高（120℃），限制了它在高温下的使用。同时，在室温附近由正交晶相转变为四方相（转变温度 0~5℃）时，自发极化方向由［011］变为［001］。此时，其介电性、压电性、弹性性能都发生剧变。在相变点上，介电常数和机电耦合系数都出现极大值，频率常数出现极小值，所以在这个温度范围 $BaTiO_3$ 的特性随温度和时间变化很大，对使用不利。为了改善这一情况，往往在 $BaTiO_3$ 中加入第二相。最常加入的是 $CaTiO_3$ 和 $PbTiO_3$。加入 $CaTiO_3$ 不改变 $BaTiO_3$ 的居里点，但可大大降低第二相变的温度。$CaTiO_3$ 的加入量一般在 8%（摩尔分数）以内，过多的 $CaTiO_3$ 会使压电性能降低。加入 $PbTiO_3$ 能提高居里点，同时降低第二相变点，加入量一般也在 8%（摩尔分数）以内，过多同样会使压电性能变坏。现在也制得同时加入 $CaTiO_3$ 和 $PbTiO_3$ 的陶瓷（Ba、Pb、Ca）TiO_3

2）$PbTiO_3$ 压电陶瓷　$PbTiO_3$ 是具有高居里点（490℃）的钙钛矿型压电、铁电材料。在居里点以上，Ti^{4+} 可以偏离体心位置。它在立方晶胞中向各方向偏离的机会相等，即平均结果偏离为零，所以不出现自发极化，为顺电立方相。居里点以下，$PbTiO_3$ 为四方相，此时，晶胞边长 $a=b<c$，O^{2+} 与 Ti^{4+} 的直径之和与 a、b 轴长相近，但比 c 轴值小。由于 Ti^{4+} 热振动能低，Ti^{4+} 容易沿 c 轴方向产生位移，与室温时 $BaTiO_3$ 相比，室温时 Pb^{2+} 的位移（0.047 nm）远大于 Ba^{2+} 的位移（0.005 nm）。$PbTiO_3$ 晶胞参数和 c/a 比值随温度 T 的变化关系如图 14.3-25 所示



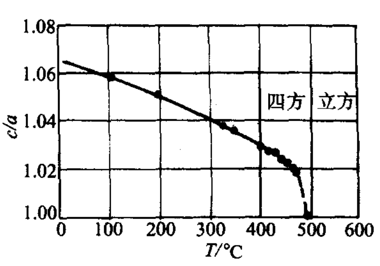


图 14.3-25 $PbTiO_3$ 晶格参数 a，c 和 c/a 随温度 T 的变化关系

在相同温度下 $PbTiO_3$ 的 c/a 比值比 $BaTiO_3$ 的 c/a 比值大得多。如室温时 $PbTiO_3$ 的 $c/a=1.063$，而 $BaTiO_3$ 的 $c/a=1.011$。因此，$PbTiO_3$ 具有比 $BaTiO_3$ 更大的各向异性，在 T_c 附近的反常特性也显著得多。以上这些特性都使得室温时 $PbTiO_3$ 的自发极化强度 P_s 比 $BaTiO_3$ 的 P_s 大得多。两种离子位移的差异是由于离子外层电子云结构不同所致。室温下 $PbTiO_3$ 单晶的 $P_s=0.75$ C/m，矫顽场 $E_c=6.7$ kV/cm 。

$PbTiO_3$ 烧结性差，各向异性较大，晶界能高。当冷却通过居里点时晶粒易分离。添加 Li_2CO_3、NiO、Fe_2O_3 或 MnO 可获得致密陶瓷，Li_2CO_3、Cr_2O_3 或 MnO 可抑制 $PbTiO_3$ 的晶粒长大。改性钛酸铅陶瓷用作高频滤波器的高频低耗振子、声表面波器件、红外热释电探测器、无损探伤和医疗诊断探头。

除 $BaTiO_3$ 和 $PbTiO_3$ 外，属于钙钛矿结构的常见单元系

统压电体还有 $CaTiO_3$、$SrTiO_3$、$PbZrO_3$ 等。

3) $PbTiO_3$-$PbZrO_3$ 系压电陶瓷　钛酸钡压电陶瓷在工业技术上曾经有过广泛的应用，但是，由于钛酸钡压电陶瓷有不少缺点，例如工作温度范围窄（80℃以下）、稳定性差等，所以人们一直在寻找性能更好的新的压电陶瓷材料。锆钛酸铅与钛酸钡相比，具有耦合系数大、压电系数大、居里点高和可通过变更成分在很大范围内调整性能以满足多种不同需要等优点。因此，锆钛酸铅系陶瓷得到越来越广泛的应用，在许多方面取代了原先的压电材料。

锆钛酸铅也属于 ABO_3 型钙钛矿结构，是铁电相 $PbTiO_3$ 和反铁电相 $PbZrO_3$ 二元系固溶体，晶胞中的 B 位可以是 Ti^{4+} 也可以是 Zr^{4+}。由于 Ti^{4+} 的离子半径（0.64×10^{-10} m 和 Zr^{4+} 离子半径（0.77×10^{-10} m）相近，且两种离子的化学性能相似，所以 $PbTiO_3$ 与 $PbZrO_3$ 能以任何比例形成连续固溶体。其化学式可写为 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$。该系的伪二元系相图如图14.3-26所示。

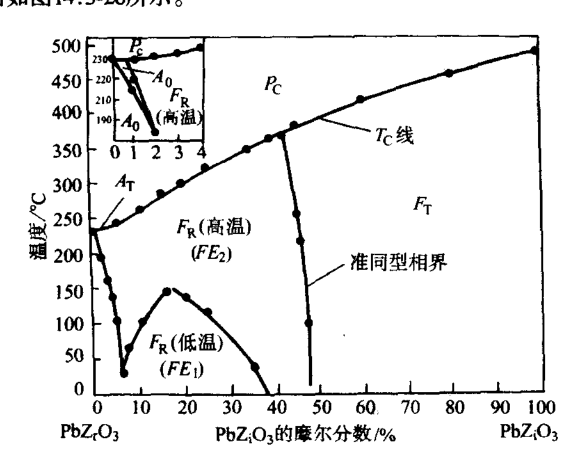


图 14.3-26　$PbTiO_3-PbZrO_3$ 伪二元系固溶体相图

P_C 为顺电立方相；A_T 为反铁电四方相；A_0 为反铁电正交相；F_R 为铁电三角相；F_T 为铁电四方相；

一条横贯相图的 T_C 线，把顺电立方相与铁电三角相和铁电四方相分开。这条 T_C 线表示了在锆钛比不同处，相转变温度（居里点）不同。在相变温度以上，对任何锆钛比，其晶体结构都是立方晶相，不具有压电效应。在 Zr/Ti 为 55/45 处有一同质异晶相界线，右边为四方相，左边为菱方（三角）晶系，两者都是铁电相。在 Zr/Ti 为 100/0 到 94/6 的范围内，固溶体为斜方相，属于反铁电相，无压电效应。在 Zr/Ti 为 55/45 结构发生突变处，其机械耦合系数 K_p 和介电常数 ε 出现极大值。

PZT 的压电性大约比 $BaTiO_3$ 大 2 倍，特别是在 -55～200℃ 范围内无晶相转变，由于有这些优点，所以能取代 $BaTiO_3$ 成为压电陶瓷研究的主要对象。20 世纪 70 年代后除某些特殊情况外，以锆钛酸铅固溶体为基的压电陶瓷几乎垄断了压电陶瓷领域。但是，由于材料中有大量 Pb，而 PbO 在烧结过程中易挥发，难以获得致密烧结体，同时又由于在相界附近体系的压电性依赖于 Ti 和 Zr 的组成比，故较难保证性能的重复性，这就给实用带来一定困难。

为克服上述缺点，必须对 PZT 陶瓷进行改性，主要是用同一类元素去置换原组成元素或者添加微量杂质，以获得所要求的电学性能和压电性能。例如，要置换 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 中 Ti、Zr 的一部分，可用原子价相同而半径又相近的 Sn 和 Hf。部分 Pb 可用 Ca、Sr、Ba、Mg 来置换，碱土金属的适量置换不会使压电性变差，还可以大大提高介电系数。除通过置换组成元素进行改性之外，还可通过添加微量杂质来进行改性处理。

PZT 压电陶瓷的性能列于表 14.3-2 中。

表 14.3-2　锆钛酸铅压电陶瓷材料的性能

材料 \ 性能	PZT-4	PZT-5	PZT-5H	PZT-6B	PZT-8
耦合系数					
Kp	0.58	0.60	0.65	0.25	0.51
K31	0.33	0.34	0.39	0.145	0.30
K35	0.70	0.71	0.75	0.375	0.60
K15	0.71	0.69	0.675	0.377	0.55
压电常数 $g/V\cdot m\cdot N^{-1}$, $d/m\cdot V^{-1}$					
d31（$\times10^{-12}$）	-122	-171	-274	-27	-97
d33（$\times10^{-12}$）	285	374	593	71	225
d15（$\times10^{-12}$）	495	584	741	130	330
g31（$\times10^{-3}$）	-10.6	-11.4	-9.1	-6.6	-11.0
g33（$\times10^{-3}$）	24.9	24.8	19.7	17.4	25.4
g15（$\times10^{-3}$）	38.0	38.2	26.8	30.9	28.9
介电常数					
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	1 300	1 700	3 400	480	1 000
$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$	1 475	1 730	3 130	475	1 290
介质损耗角正切 D/%	0.40	2.00	2.00	0.90	0.40
弹性常数 1/S/Pa					
$1/SE_{11}$（$\times10^{10}$）	8.2	6.1	6.1	11.1	8.7
$1/SE_{33}$（$\times10^{10}$）	6.6	5.3	4.8	10.7	7.4
$1/SE_{44}$（$\times10^{10}$）	2.6	2.1	2.3	3.5	3.1
密度 $\rho/g\cdot cm^{-3}$	7.6	7.7	7.5	7.55	7.6
机械品质因数 Q_m	500	75	65	1 300	1 000
居里点/℃	325	365	193	-350	300

20 世纪 60 年代初期，发展了钨青铜结构的铌酸盐系压电铁电陶瓷，其压电性不如 PZT，但是它们有较高的居里点，低的介电常数，较低的机械品质因数 Q_m 和高的声传播速度。因此，用作高频换能器比 PZT 好。采用热压法制备的铌酸盐系压电陶瓷 KNN（铌酸钾钠），用在高频厚度伸缩（或切变）换能器方面，比 PZT 陶瓷好。KNN 的化学式为 $K_{1-x}Na_xNbO_3$，$x=0.5$ 时，各项性能比不含铅的铌酸盐陶瓷好，在减少环境污染方面有一定意义。

钨青铜结构的偏铌酸铅、偏铌酸铅钡陶瓷，具有高的居里点、高的频率常数、低介电常数，同 PZT 陶瓷比较，在某些方面的应用，例如无损探伤，高频工作，其效果较好。

典型的铁电材料除了 $PbTiO_3$，PZT 还有 PLZT。

4）透明铁电陶瓷材料（PLZT）　由于气孔相、晶界和杂质相的扩散、一般多晶体陶瓷是不透明的，通过适当的工艺，以控制其显微结构和晶界性质。使之成为透明陶瓷，一般 Al_2O_3、Y_2O_3、MgO、BeO、ThO_2、$Y_3Al_5O_{12}$/Nd 等均可制成透明陶瓷。掺镧的锆钛酸铅（PLZT），既具有透明性，又有铁电性和压电性，其光学性质与铁电性密切相关。PLZT 透明陶瓷是十分重要的电光陶瓷。

PLZT 陶瓷可用下列通式来表示其化学组成

$$(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_z)_{1-x/4}O_3$$

其中 x 的范围是 0.01～0.30，$y+z=1$



La、Zr、Ti 的成分可用 $x/y/z$ 来表示，掺镧的锆钛酸铅简写为 PLZT。例如 9/65/35PLZT 陶瓷就是表示化学组成为 $Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.9775}O_3$ 的 PLZT 陶瓷。改变 La、Zr、Ti 的比例，就可得到具有铁电相、顺电相或反铁电相中电光性能不同的任意一种透明陶瓷。

用于电光领域的透明铁电陶瓷，既要具有铁电性又要具有高的透明度，对于 PLZT 陶瓷，透光率随组成不同而变化，当 $x=0.08-0.12$，$y=0.65$ 时，透光率最高。

图 14.3-27 是 PLZT 陶瓷的室温相图，图中用虚线画出 A、B、C 三个电光性能不同的区域，分别呈现为“记忆”、“一次”、“二次”电光效应。

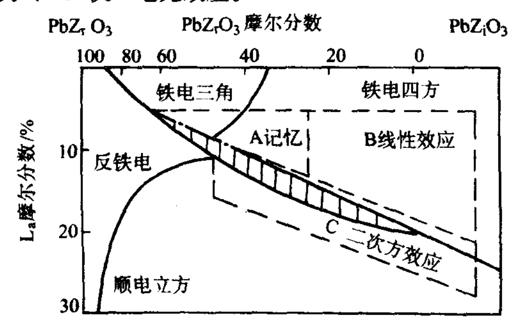


图 14.3-27 PLZT 室温相图 A、B、C 三区不同的电控双折射行为

3 压电高分子材料

压电高分子材料的研究始于生物体，1940 年，苏联发现了木材的压电性后，相继发现了一些麻、丝竹和动物的骨、腱、皮肤等都具有压电性。1950 年日本开始研究纤维素和高取向、高结晶度生物体的压电性。早期的高分子压电材料主要侧重于生物领域，人们相信生物高分子压电性，作为一种机械刺激与人体骨骼的生长机理有关，希望此项研究有助于发现控制或促进骨骼生长的方法。

自从 1969 年发现极化后的聚偏二氟乙烯（PVDF）具有强的压电性后，压电高分子材料就逐步被推向实用化阶段。目前压电性较强的高分子材料除了 PVDF 及其共聚物之外，还有聚氟乙烯（PVF）、聚氯乙烯（FVC）、聚碳酸酯（PC）和尼龙-11 等。由于高聚物具有柔而韧、可制成大面积的薄膜、便于大规模集成化、力学阻抗低、易于与水及人体等声阻抗配合等优越性，比常规无机压电材料及热电材料有更为广泛的应用前景。

3.1 聚偏二氟乙烯（PVDF）

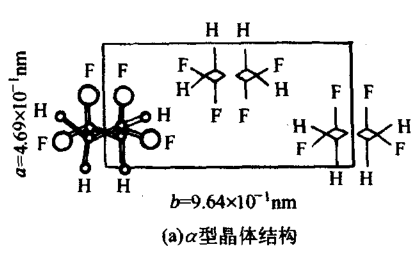
在所有压电高分子材料中，PVDF 具有特殊的地位，它不仅具有优良的压电性、热电性，而且还具有优良的力学性能，PVDF 的密度仅为压电陶瓷的 1/4，弹性柔顺常数比陶瓷大 30 倍，柔软而有韧性，耐冲击，它既可以加工成几微米厚的薄膜，也可弯曲成任何形状，适用于弯曲的表面，易于加工成大面积或复杂的形状，也利于器件小型化。

聚偏氟乙烯 PVDF 的组成单元为 $CH_2=CF_2$，是由两个氟原子取代乙烯分子中的两个氢原子构成的。由于两个氟原子都偏在一侧，与一个碳原子结合，所以称为偏氟乙烯 VDF。它在常温常压下是较稳定的气体，沸点为 -85℃。生产上是由更容易获得的前驱体，如三氟乙烷，在催化剂帮助下热解得到的

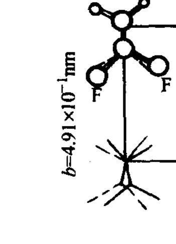
$$CF_3CH_3 \xrightarrow{\text{加热}} CH_2=CF_2+HF \qquad (14.3\text{-}17)$$

聚合通常在 20～60℃和 60 MPa 压力下进行的。选择恰当的触发剂和添加剂，精确控制反应条件，对获得铁电聚合物非常关键。因聚合物内的任何导电残余，都会使其极化变得非常困难。

聚偏氟乙烯是一种半晶态聚合物，结晶度约为 50%，已知具有五种以上晶型，当工艺条件变化时，晶型之间会发生相互转化，常见晶型为 β 型（Ⅰ型）、α 型（Ⅱ型）及 γ 型（Ⅲ型），其结晶结构如图 14.3-28 所示。当聚合物由 150℃的熔融状态冷却时主要生成 α 晶型，该晶型的分子构象为 TGTG，每个单体的平均偶极矩为 3.5×10^{-30} C/m，晶胞中的两个分子链偶极矩方向相反，从而自发式极化强度为零，最终不显示压电性。若将 α 晶型的 PVDF 定向延伸，便可获得 β 晶型，该晶型的碳—氟偶极矩垂直于分子链的取向，每个晶胞中具有两个分子链，分子链的分子构象为 TT（平面锯齿状），CF_2 偶极子为同一方向，分子链在 b 轴方向相互平行，从而具有很大的自发极化率，其单体偶极矩 $P_0=7.0\times10^{-30}$ C/m，自发极化强度 $P_s=130$ C/m 。如果再经过一定时间的较高电场、温度预极化处理，晶胞内部偶极矩进一步随电场旋转极化，便可形成垂直于薄膜平面的碳—氟偶极矩固定结构，这与 Teflon 驻极体的制作方法相似，该极化过程会引起同号电荷的注入，以及空间电荷离子的分离和偶极子的取向。由于 PVDF 是一种由片晶镶嵌在非晶相中的半结晶态高分子聚合物，如果每个片晶产生偶极子自发式极化，则离子便可在非晶相体系中迁移，并可能在片晶表面被捕获，这样，被捕获离子及剩余偶极极化效应均可能产生压电及热电效应。



(a) α 型晶体结构



(b) β 型晶体结构

图 14.3-28 PVDF 的两种晶型结构

3.2 奇数尼龙系压电聚合物

除 PVDF 及其共聚物之外，半晶态和非晶态压电聚合物的研究在 20 世纪 80 年代也取得了显著的进展。在半晶态压电聚合物方面，美国 Rutgurs 大学 Scheillbeim 的小组，在奇数尼龙领域进行了一些开拓性研究，尼龙的学名为聚酰胺，其化学链结构中的重复单元为：$-(HN-(CH_2)_x-CO-)_n-$

若上式中 $x=2$，则相应的尼龙被称为尼龙 3，因为其重复单元中有三个碳原子。除以上基本重复单元外，奇数尼龙系压电共聚物还包括奇-奇尼龙和奇-奇氟化尼龙，其重复单

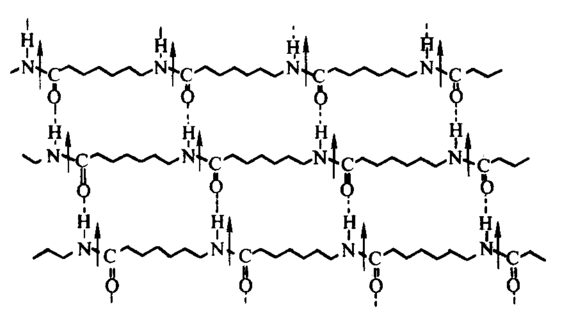
元分别为

$$—(HZ—(CH_2)_x—NH—CO—(CO_2)_y—CO)_n—$$

和

$$—(HN—(CH_2)_x—NH—CO—(CF_2)_y—CO)_n—,$$

其中 x 和 y 均为偶数，尼龙是一种极性晶体，其中的酰胺基团具有较大的偶极矩，在奇数尼龙全反式构型（all-trans conformation）的极化氢键结合层状结构（polar hydrogen bonding sheet structure）中，如图 14.3-29a 所示，所有偶极子均具有相同取向，由此形成很大的偶极矩和晶相单胞内的自发极化，并产生宏观压电、热释电和铁电效应。反之，在偶数尼龙中，如图 14.3-29b 所示，相邻偶极子取向相反，彼此抵消，宏观压电效应很弱。



(a) 奇数尼龙

(b) 偶数尼龙

图 14.3-29 奇数尼龙和偶数尼龙极化氢键结合层状结构示意图

许多奇数尼龙系压电共聚物具有多型性。典型的如尼龙 11，至少具有 3 个稳定相 α 相、γ 相和 δ 相，两个亚稳相 α′ 相和 δ′相，其中 α 相和 γ 相都具有压电效应。多种因素可以影响奇数尼龙系压电共聚物的压电常量，例如试样的各向异性、拉伸后的取向、吸收的水分和退火时间等。Lee 等人的研究表明，尼龙 7 和尼龙 11 均呈现典型的电滞回线，具有明显的铁电效应，表 14.3-3 列出尼龙 7 和尼龙 11 的基本参数。

表 14.3-3 尼龙 7 和尼龙 11 的基本参数对比

参数	尼龙 7	尼龙 11
压电应变系数 d_{31}/pC·N^{-1}	17	14
压电应力系数 e_{31}/mC·m^{-2}	27	21
机电耦合系数 k_{31}/pC·N^{-1}	054	049
熔点 T_m/℃	235	195
矫顽场/MV·m^{-1}	92	56
剩余极化/mC·m^{-2}	93	58
介电常数 ε	401（200℃）	104（187℃）

根据电滞回线、红外光谱和 x 射线衍射的实验结果，一般认为压电尼龙共聚物的铁电效应是由晶态区内偶极子转动引起的，晶体结构和极化氢键结合层状结构中的氢键强度，是影响铁电效应极化偏转的主要因素。尽管压电尼龙共聚物具有较好的热稳定性，高温压电效应可与 PVDF 相比拟，甚至优于 PVDF；然而由于压电尼龙的矫顽场远大于 PVDF，极化所需电场过高，难以实现充分极化，因而限制了压电尼龙共聚物的实际应用。

3.3 压电高分子材料的应用

压电高分子具有质地轻软、可挠性高、绝缘性能高的优点，具有很好的压电特性和热释电特性。与目前常用的无机物压电材料（如石英、压电陶瓷类）相比，它还具有声阻抗小、频率响应宽、介电常数小、耐冲击性强、便于加工成任意形状等优点。因此，这种新型换能材料一经问世，就在电声、超声、红外、力敏及生物医学工程领域中受到了广泛的重视。

1）传感材料　压电薄膜产生的电信号经过电子仪器处理，研究人员便能根据处理结果测出在长达 100 s 到短至万分之一秒时间内所发生的机械形变。当敲击计算机键盘或按压自动电梯的按钮时，装于其中的压电薄膜便产生易于处理的 10 V 或更高的电压信号。美国奥林匹克武术队使用压电传感器测量队员脚踢和拳击力量的大小。一些足球教练用同样的传感器来测量队员的击球力。一些高速冲击打印机在靶区后面设有压电薄膜带，用以检测冲击是否已经发生。一些需要绝对保证安全的机构，其房间和地下室也衬有这种压电薄膜，用以检测是否有人闯入。把压电塑料制成供残疾人使用的传感器，这些传感器能将脸部或身体各部的动作转换成电信号，以控制电器开关或操纵通信装置，甚至操作计算机、打字机。将外观像普通塑料膜的 PVDF 传感器安装在马的蹄下，通过监视蹄压变化使驯马者随时掌握马的状况。

2）检测材料　将压电薄膜涂在飞机表面，可检测裂缝的位置。对服役时间较长的喷气机进行结构完整性的检查是非常重要的工作，把这种压电薄膜“糊”在飞机表面，用它检测发送至飞机“表皮”的超声波脉冲，这样，检查人员能够不用拆卸和重新装配飞机的大部件就检查出裂缝发生部位。脉冲回波一般来自飞机机壳表皮反射的信号。从飞机机壳的裂缝或残缺部位返回的回波比从无裂缝部位返回的回波返回得快，而且由于不同频率的电脉冲能使压电薄膜产生振动，所以同一薄膜既可作为声波或超声波的发送器，又可作为接收器。

3）发电材料　美国科学家正试图用取之不尽的海波机械能与压电塑料“联姻”，以产生强大电能，即用压电塑料将海波的机械能转变成电能。美国新泽西州普林斯顿海洋动力技术公司正在研究如何把压电型聚合物用于发电。把取之不尽、用之不竭的海波机械能与压电型聚合物相结合，使大规模海洋波浪动力转换为电力成为可能。他们设想建造几座海基平台，上面安装压电塑料板，海波将永不停息地作用于压电塑料板并使其发生形变，从而连续不断地产生电流。目前，实验室试验表明，每磅（0.45 kg）压电材料的发电超过 2 W，而 1 MW 的发电设备需用这种材料约 220 t。

4）记录材料　压电膜用于麦克风设备，可产生连续而清晰的电信号。例如，当你对着邮票大的一片压电薄膜说话时，它能产生连续而又清晰的电信号，这些电信号可记录在磁带上，也可通过放大器或扬声器传送出去。利用压电塑料的横向压电效应可以方便地制成全指向性高音质扬声器及高保真立体声耳机。早在 20 世纪 70 年代，美国先锋电子公司就已使用压电塑料制造高质量耳机和扬声器。随后，RCA 公司也紧跟而上。最近，潘尼伏尔特公司已将最新产品 Ky-nar（聚偏二氟乙烯）投放市场。加拿大多伦多拉得乐器公司用 PVDF 制成供电子提琴用的拾音器。



另外，压电塑料也可作为抗噪声送话器的材料，还可应用于超声技术方面，国内已有采用多层 PVDF 薄膜的电并联、声串联方法制成的带宽 20 MHz 的超声换能器。国外已经将其用在 1～100 MHz 的高频范围内的换能器上，实践证明即使在超低温情况下，这类传感器仍具有良好的稳定性。

压电塑料的妙用远不止上面这些，美国麻省理工学院哈伯德博士利用 PVDF 的压电特性，解决了在无重力、无空气阻尼的太空中，结构梁一旦振动便无法停止而引起损坏的问题。他用 PVDF 膜缠绕在结构梁上，通电使膜产生反向运动，从而迅速制止梁的振动。此外，PVDF 压电塑料还是一种重要的热电材料，它在受热时能在其表面产生电压，由于其能够精确吸收人体辐射的 5～15 μm 波长的红外线，故只需配以合适的红外聚焦镜，就能探测前方 15～300 m 外的行人。诸如此类用途在逐渐开发，随着科技的向前发展，奇异的压电塑料将会得到更广泛的应用。

4　形状记忆合金与记忆合金高分子材料

形状记忆效应（shape memory effect）是指具有一定初始形状的材料经形变并固定成另一种形状后，通过热、光、电等物理刺激或化学刺激的处理又可恢复成初始形状的一种特性，具有这种特性的材料称为形状记忆材料（shape memory materials，SMM）

形状记忆现象早于 1938 年就在 Cu-Zn 和 Cu-Sn 合金中发现。但直到 1964 年美国 Bacher.T 等人在 Ti-Ni 合金中发现了具有实用性的形状记忆现象后，这方面的研究才受到世界重视。如今人们不仅在 Au-Cd、In-Ti、Ti-Ni、Cu-Al-Ni 等具有热弹性马氏体相变的特性的合金系中，发现了形状记忆现象，也发现在非金属材料如高聚物和陶瓷中有形状记忆现象。由于形状记忆合金可集传感、驱动及执行机构为一体，成为“智能”材料系统中重要材料，其应用已涉及国防、汽车、机械、能源、交通、生物医学等诸多领域。

4.1　形状记忆合金及基本原理

一般金属材料，在外力作用下变形，去掉外力后能恢复原来形状的仅限于 0.5 %以下的应变量，超过弹性极限时，将产生不可逆的塑性变形，形状就不再复原，如图 14.3-30 中 a 所示。超弹性材料的应力-应变曲线如图中的 b 所示，当应力超过弹性极限后，应力诱发母相形成马氏体；当应力继续增加时，马氏体相变也继续进行；当应力降低时，相变按逆向进行，即从马氏体转向母相，其永久变形消失，这种现象叫超弹性或伪弹性；图中 c 是合金母相在应力作用下诱发马氏体，并发生形状变化，去除应力后，除弹性部分能恢复外，其他部分并不回复原状，但其可通过加热产生逆变，从而恢复原形，这种现象叫做形状记忆效应（SME）。合金的形状记忆效应是通过热弹性或应力弹性马氏体相变及其逆相变而实现的。

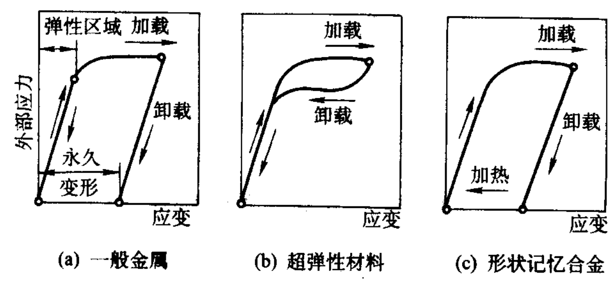


图 14.3-30　几种材料的应力-应变曲线

合金类形状记忆效应有三种形式。第一种称为单向形状记忆效应，即将母相冷却或加应力，使之发生马氏体相变，然后使马氏体发生塑性变形，改变其形状，再重新加热到 A_s 以上，马氏体发生逆转变，温度升至 A_f 点，马氏体完全消失，材料完全恢复母相形状。一般没有特殊说明，形状记忆效应都是指这种单向形状记忆效应，见图 14.3-31a。有些形状记忆合金在加热发生马氏体逆转变时，对母相有记忆效应；当从母相再次冷却为马氏体时，还回复原马氏体的形状，这种现象称为双向形状记忆效应，又称可逆形状记忆效应，如图 14.3-31b 所示。第三种情况是在 Ti-Ni 合金系中发现的，在冷热循环过程中，形状回复到与母相完全相反的形状，称为全方位形状记忆效应，见图 14.3-31c。

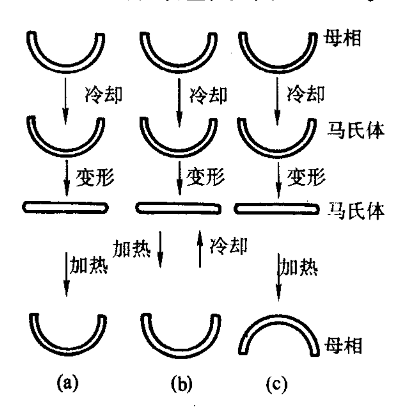


图 14.3-31　形状记忆效应的三种形式

一些学者曾根据早期的形状记忆材料的特征，提出产生形状记忆效应的条件是：①马氏体相变是热弹性的；②马氏体点阵的切变是孪生，即亚结构为孪晶；③母相和马氏体均为有序结构。但随着对形状记忆材料研究的不断深人，发现不完全具备上述三个条件的合金（如 Fe-Mn-Si 合金，其马氏体相变是半热弹性的，且母相无序）也可以显示形状记忆效应。后来又发现不仅某些合金，陶瓷材料、高分子材料中也存在形状记忆效应，其机理亦与金属材料不同。所以许多学者强调，根据马氏体相变的定义，在相变过程中，只要形成单变体马氏体并排除其他阻力，材料经过马氏体相变及其逆相变，就会表现出形状记忆效应。

我们知道，马氏体相变是一种非扩散型转变，母相向马氏体转变，可理解为原子排列面的切应变。由于剪切形变方向不同，而产生结构相同，位向不同的马氏体-马氏体变体。以 Cu-Zn 合金为例，合金相变时围绕母相的一个特定位向常形成四种自适应的马氏体变体，其惯习面以母相的该方向对称排列。四种变体合称为一个马氏体片群，如图 14.3-32 所示。通常的形状记忆合金根据马氏体与母相的晶体学关系，共有六个这样的片群，形成 24 种马氏体变体。每个马氏体片群中的各个变体的位向不同，有各自不同的应变方向。每个马氏体形成时，在周围基体中造成了一定方向的应力场，使沿这个方向上变体长大越来越困难，如果有另一个马氏体变体在此应力场中形成，它当然取阻力小、能量低的方向，以降低总应变能。由四种变体组成的片群总应变几乎为零，这就是马氏体相变的自适应现象。形状记忆现象正是通过合金热弹性马氏体相变及反转来实现的，其过程如图 14.3-33 所示。

4.2　形状记忆高分子及基本原理

把具有初始形状 L 的母相冷却到马氏体相变终了温度 T_{rf}以下，实现马氏体相变，变成由 24 种惯习面变体所构成的马氏体，由于马氏体的自适应，宏观上看，总应变几乎为零。这种合金在加外力后，其中的马氏体顺应力方向发生再取向，当大部分或全部马氏体都采取同一个取向时，整个材



料在宏观上表现为变形，成为具有另一种形状 L+ε 的马氏体单晶，去掉外力后塑性变形保留，而形状 L+ε 不变，再加温到马氏体逆相变终了温度 T_{Af} 以上时，发生马氏体相变的反转即逆相变，变回初始形状 L 的母相，其结构和取向与初始母相也完全一样，宏观变形也完全恢复。

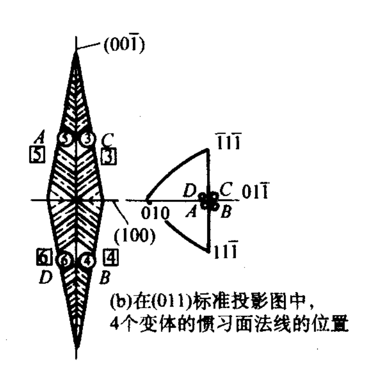


图 14.3-32　马氏体片群

实线：孪晶界及变体之间的界面；虚线：基准面

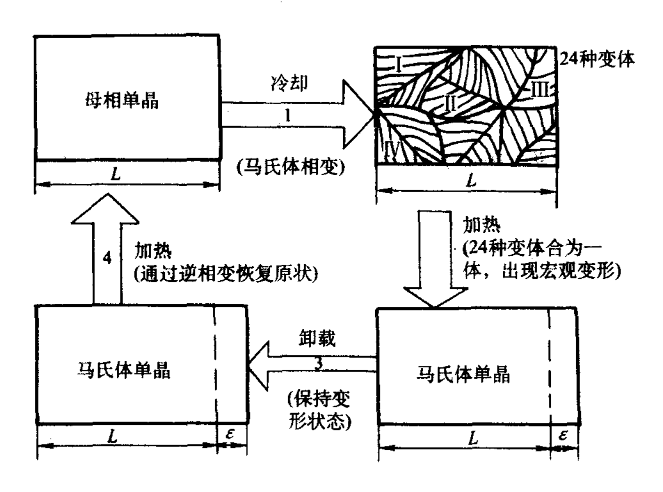


图 14.3-33　形状记忆效合金的机理

形状记忆高分子（shsape memory polymer，SMP）是运用现代高分子物理学理论和高分子合成及改性技术，对通用高分子材料进行分子组合和改性获得的一类高分子材料，如聚乙烯、聚异戊二烯、聚醋、共聚醋、聚酰胺、共聚酰胺、聚氨酯等高分子材料进行分子设计及分子结构的调整，使它们在一定条件下，被赋予一定的形状（起始态），当外部条件发生变化时，它可相应地改变形状并将其固定（变形态）。如果外部环境以特定的方式和规律再次发生变化，它们便可逆地恢复至起始态。至此，完成“记忆起始态—固定变形态—恢复起始态”的循环。实现材料的记忆效应（memory effect）。促使它们完成上述循环的外部环境有热能、光能、电能和声能等物理因素以及酸碱度、螯合反应和相转变反应等化学因素，为此，根据实现记忆功能的条件不同，SMP 分为四种：热致、电致、光致和化学感应型 SMP。

形状记忆聚合物都具有两相结构，即由记忆起始形状的固定相和随温度变化能可逆地固化和软化的可逆相组成。固定相可为聚合物的交联结构、部分结晶结构、聚合物的玻璃态，或者超高分子链的缠绕等。可逆相可以是产生结晶与结晶熔融可逆变化的部分结晶相，或发生玻璃态与橡胶态可逆转变（玻璃化温度 T_g）的相结构。SMP 可以是单一组分的聚合物，也可以是软化温度不同，但相容性良好的两种组分的共聚物或混合物。

聚合物产生记忆效应的真正原因需要从结构上进行分析。由于柔性高分子材料的长链结构，分子链的长度与直径相差非常悬殊，链柔软而易于互相缠结，而且每个分子链的长短不一，要形成规整的完全晶体结构是很困难的。高聚物的这些结构特点，决定了大多数高聚物的宏观结构均是结晶与无定形两种状态的共存体系。高聚物未经交联时，一旦加热温度超过其结晶熔点，就表现为暂时的流动性质，观察不出记忆特性；高聚物经交联后，原来的线性结构变成三维网状结构，加热到其熔点以上时，不再熔化，而是在很宽的温度范围内表现出弹性体的性质，如图 14.3-34 所示。

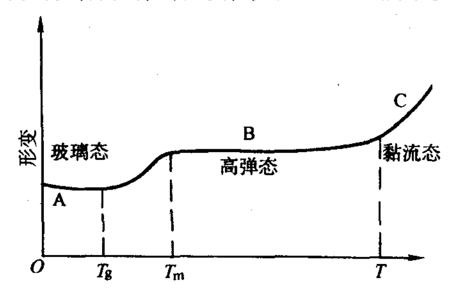


图 14.3-34　聚合物的形变与温度的关系

在玻璃化温度 T_g 以下的 A 段为玻璃态，在这个状态，分子链的运动是冻结的，表现不出记忆效应。当 T 升高到玻璃化温度以上时，运动单元得以解冻，开始运动，受力时，链段很快伸展开来，外力去除后，又可恢复原状，此即所谓的高弹形变。由链段运动所产生的高弹形变是高分子材料具有记忆效应的先决条件。其次，高弹形变是靠大分子构象的改变来实现的，当构象的改变跟不上应力变化的速度时，则将出现滞后现象，如图 14.3-35 所示。

当拉伸时，应力与应变沿 ACB 路线，回缩时沿 BDA 路线，而不是原路线。也就是说，形变常落后于应力的变化，当应力达到最大值时，形变尚未达到最大值；当应力变小时，形变才达到最大值，这就使人们有时间将形变有效地冻结起来。如果将一个赋形的高分子材料加热到高弹态，并施加应力使高弹态产生形变，在该应力尚未达到平衡时，使用骤冷方法使高分子链结晶形变到玻璃态，这尚未完成的可逆形变必然以内应力的形式被冻结在大分子链中。如果将高分子材料再加热到高弹态，这时结晶部分熔化，高分子链段运动重新出现，那么未完成的可逆形变将要在内应力的驱使下完成，在宏观上就导致材料自动恢复到原来的状态，这就是形状记忆效应的本质。由上面的讨论可以看出，形状记忆聚合物材料必须具有以下一些条件：

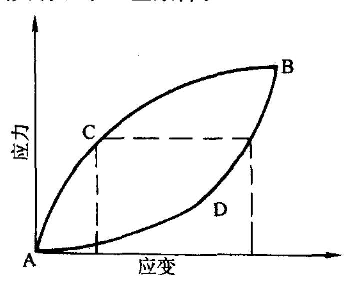


图 14.3-35　聚合物的应力-应变曲线

1）聚合物材料本身应具有结晶和无定形的两相结构，且两相结构的比例应适当。

2）在玻璃化温度或熔点以上的较宽温度范围内呈现高弹态，并具有一定的强度，以利于实施变形。

3）在较宽的环境温度条件下具有玻璃态，保证在贮存

状态下冻结应力不会释放。许多在室温下具有玻璃态的热塑性弹性体，如热塑性聚酯弹性体、热塑性聚苯乙烯-丁二烯弹性体、热塑性聚氨酯弹性体等及具有交联结构的热塑性塑料，如交联 PE 、交联 EVA 、交联 PVC 等经适当的工艺过程都可制备成形状记忆材料。天然橡胶等弹性体，因其在使用温度环境下已呈高弹态，而无法冻结并保持其拉伸后的应力，因此不能作为形状记忆材料而只能作为弹性体使用。在形状记忆高分子中，目前研究最多的是热塑性高聚物，这类材料的形状记忆过程可用图 14.3-36 来描述。

图中：①将形状记忆聚合物加热熔化，固定相和可逆相都处于软化态，材料成形为 A；②冷却使可逆相仍处于软化态，而固定相硬化，此时材料仍然为 A 形状；③继续冷却，可逆相也硬化，材料仍为 A 形状（称原始成形品）；④加热至可逆相的软化温度，但仍为 A 形状；⑤加外力，材料变为 B 形状；⑥在外力保持下，冷却材料，使可逆相硬化，再去除外力，仍保持 B 形状；⑦再升温到可逆相软化温度，材料从形状 B 恢复为形状 A；⑧再冷却至可逆相硬化温度，可逆相硬化，材料恢复原始成形品状态，形状仍为 A。由上述可见，形状记忆过程包括原始成形被记忆形状 A，可逆相软化后变形，再冷却硬化成形为形状 B 和升温至可逆相软化温度形状恢复成被记忆形状 A。为使用和加工方便，一般要求可逆相软化-硬化转变温度稍大于室温；室温时可逆相处于硬化状态；可逆相的恢复力大。

4.3 典型的形状记忆材料及应用

（1）合金类形状记忆材料

已发现的形状记忆合金已有十多个系列，每个系列的成分配比可变，从而形成几十种合金材料，表 14.3-4 列出一些主要形状记忆合金的成分、结构和相变特征。目前已实用化的形状记忆合金只有 Ti-Ni 和铜系。

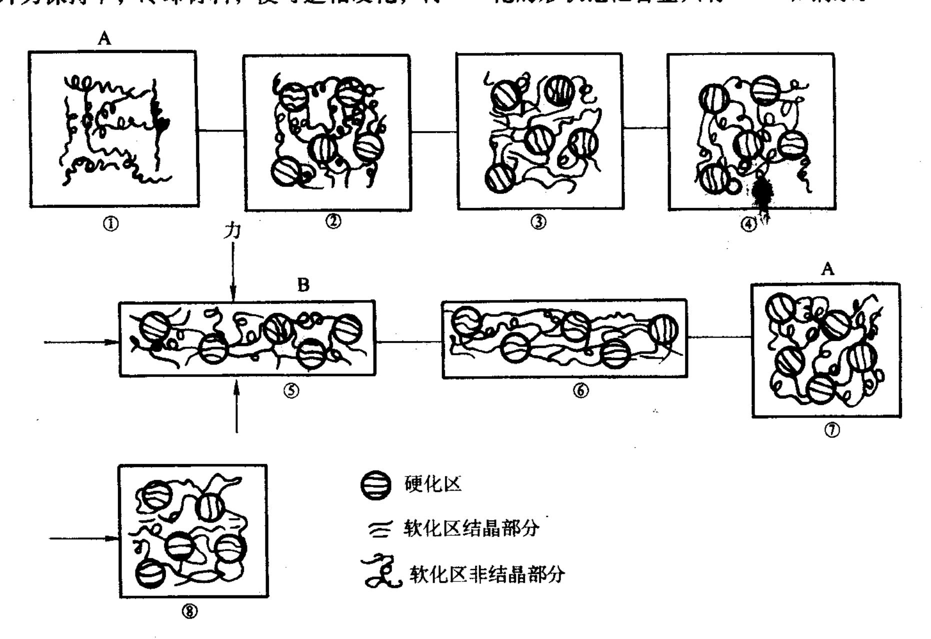


图 14.3-36 热塑性形状记忆高聚物形状记忆原理

表 14.3-4 一些形状记忆合金的特征

合金系列	r(或 w)×100	T_{Ms}/K	$(T_{As}-T_{Ms})$/K	晶格变化	ΔV/%
AgCd	Cd44～49（r）	83～223	≈15	B2→2H	-0.16
AuCd	Cd47～50（r）	243～273	≈15	B2→2H	-0.41
	A114～15（w）				
CuAlNi	Ni3～5（w）	133～373	≈35	DO3→18R	-0.30
CuSn	Sn15（r）	153～243	—	DO3→24	—
CuZn	Zn36～42（r）	93～263	≈10	B2→9H	-0.50
NiTi	Ti49～51（r）	223～373	≈30	B2→B19	-0.34
	Ni20（r）				
NiTiCu	Cu30（r）	353	≈5	B2→B19	—
	Ni47（r）	183	≈18	B2→B19	—
NiTiFe	Fe3（r）				
	Ni33、Ti14	≈133	≈20	FCC→BCT	0.40～2.00
FeNiTiCo	Co10（w）				

注：B2—CsCl 型立方有序结构；DO3—BiF3 型面心立方有序结构；B19—β′AuCd 正交晶格；FCC—面心立方晶格；BCT—体心四方晶格；

r—摩尔比；w—质量分数；ΔV—体积变化

Ti-Ni 合金中有三种金属化合物：Ti_2Ni、TiNi 和 $TiNi_3$，见图 14.3-37。Ti-Ni 的高温相是 CsCl 结构的体心立方晶体（β_2），低温相是一种复杂的长周期堆垛结构（B19），属单斜晶系。高温相（母相）与马氏体之间的转变温度（M_s）随合金成分及其热处理状态而改变。Ni 成分变化 0.1%（摩尔分数），M_s 变化 10 K。为了得到良好的记忆效应，通常在 1 000℃ 左右固溶后，在 400℃ 时效，再淬火得到马氏体。时效处理一方面能提高滑移变形的临界应力，另一方面能引起 R 相变。R 相是 B2 点阵受到沿 <111> 方向的菱形畸变的结果。通过时效处理，反复进行相变和逆转变及加入其他元素，当母相转变为 R 相时，相变应变小于 1 %，逆转变的温度滞后小于 1.5 K。

近年来在 Ti-Ni 合金基础上，加人 Nb、Cu、Fe、Al、Si、Mo、V、Cr、Mn、Co、Zr、Pb 等元素，开发了 Ti-Ni-Cu、Ti-Ni-Nb、Ti-Ni-Pb、Ti-Ni-Fe、Ti-Ni-C 等新型 Ti-Ni 合金。上述合金元素对 Ti-Ni 合金的 M_s 点有明显影响，也使 A_s 温度降低，即使伪弹性向低温发展。Ti-Ni 系合金是最有实用前景的形状记忆材料，性能优良，可靠性好，并且与人体有生物相容性，但成本高，加工困难。

尽管 TiNi 形状记忆合金具有强度高、塑性大、耐腐蚀性好等优良性能，但由于成本约为铜基记忆合金的十倍而使之应用受到一定限制。因而近二十年来铜基形状记忆合金的



应用较为活跃，但需要解决的主要问题是提高材料塑性、改善对热循环和反复变形的稳定性及疲劳强度等。

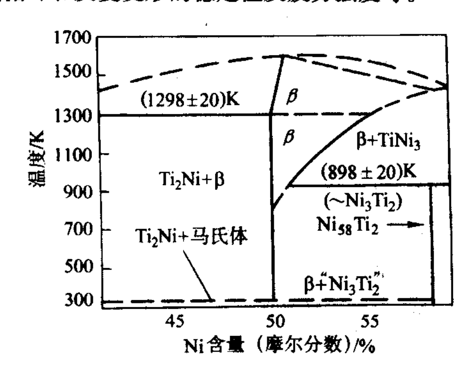


图 14.3-37　Ti-Ni 二元合金状态图

铜基形状记忆合金是目前发现的记忆合金中种类最多的一族。由于母相都是有序相，故热弹性马氏体相变的特性很明显。其中研究最多并已得到实际应用的是 CuZnAl 及 CuAlNi，尤其是 CuZnAl 合金应用较广。CuAlNi 形状记忆合金的成分范围是确保其在高温时仅以 β 单相存在，故仅限于 Cu-14Al-4Ni %（质量分数）附近的很狭窄的区域。在热平衡状态下，β 相于 550℃发生共析转变，产生面心立方结构的 α 相和 γ_2 相（γ 黄铜结构）。但是从 β 单相区淬火，共析分析受阻，并在 M_s 以上温度自发完成无序 β 向有序 DO_3 结构（β_1 相）的无序—有序相变，当温度低于 M_s，发生马氏体相变。

铜基形状记忆合金的相变温度对合金成分和处理条件极敏感。例如 Cu-14.1Al-4.0Ni 合金在 1 000℃固溶后分别淬入温度为 15℃与 100℃介质中，其合金的 M_s 对应为 −11℃与 60℃。因此实际应用中，可以利用淬火速度来控制相变温度。

无论是 CuZnAl 还是 CuAlNi 合金，相变温度对 Al 含量都很敏感。下列经验公式可供合金设计时参考

CuZnAl　$M_s = 2221 - 52x$（Zn 质量分数%）$- 137x$（Al 质量分数%）

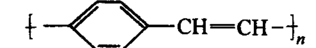
CuAlNi　$M_s = 2293 - 45x$（Ni 质量分数%）$- 134x$（Al 质量分数%）

(2) 高分子形状记忆材料

1) 聚氯乙烯和氯乙烯共聚物。聚氯乙烯是早期开发的品种之一，它价格便宜，且电气性能较好。它可以是交联的，也可以是不交联的。为了改善聚氯乙烯的低温性能可采用氯乙烯和醋酸乙烯共聚物，其中醋酸乙烯含量为 1%～3%。也可以把聚氯乙烯和醋酸乙烯-氯乙烯共聚物或丁腈橡胶共混。

2) 交联聚乙烯和乙烯共聚物。它是最早开发的品种，产量大，价格便宜。交联聚乙烯的固定相是辐射或化学交联形成的交联结构，可逆相是结晶的形成和熔化。交联聚乙烯可以是低密度聚乙烯，也可以是高密度聚乙烯。为了增加韧性，可使乙烯与醋酸乙烯生成共聚物（EVA）或与丙烯酸乙酯生成共聚物（EEA），也可以把聚乙烯与橡胶共混。

3) 聚降冰片烯。法国 CDF 化学公司于 1984 年研制成聚降冰片烯，它是由乙烯和环戊二烯在 Dies-Aldeer 催化条件下合成降冰片烯，再开环聚合为聚降冰片烯，化学结构式为



该聚合物的平均相对分子质量高达 300 万，比普通树脂高 100 倍，分子链非常长，玻璃化温度 T_g 为 35℃。其固定相为超高分子链的缠绕交联，而在 T_g 上下发生玻璃态与橡胶态可逆变化的结构为可逆相。加热到 250℃以上时，试样可任意改变形状，但只要环境温度不超过 40℃，只需很短的时间就能回复原来的形状，而且温度越高，回复越快。在 T_g 以上，分子链之间的缠结很明显，足以起到物理交联的作用，链缠结点之间的相对分子质量大于产生橡胶熵弹性的临界相对分子质量，从而可呈现形状记忆特征。固定相为高分子链的缠绕交联，以玻璃化转变为可逆相。它是热塑性形状记忆聚合物，形状记忆性能良好。

除聚降冰片烯外，降冰片烯与它的烷基化、烷氧基化、羧酸衍生物等共聚得到的无定形或半结晶共聚物也有形状记忆功能，相对分子质量为 30 万～400 万，玻璃化温度为 −90～200℃，并可调节共聚单体比以控制 T_g 的范围。

4) 反式 1，4－聚异戊二烯。1988 年日本可乐丽公司研制成功反式 1，4－聚异戊二烯，简称 TPI。其熔点为 67℃，结晶度为 40%。化学交联结构为固定相，可逆变化的部分结晶为可逆相，属热固性类型。优点为形变回复力大，形变速度快和回复精度高。缺点是耐热和耐候性较差。

5) 苯乙烯-丁二烯共聚物。1988 年日本旭化成工业公司研制成功，其中丁二烯链段也是可结晶的。高熔点（120℃）聚苯乙烯结晶为固定相，低熔点（60℃）聚丁二烯结晶为可逆相。它的优点是形变量可高达 400%，形变恢复速度快，重复形变可达 200 次以上，耐酸碱性和着色性好，易溶于甲苯等溶剂，便于涂布和流延加工。缺点是恢复精度不够高。

6) 聚氨酯。1988 年日本三菱重工业公司研制成功形状记忆聚氨酯。它是由异氰酸酯、多元醇和链增长剂三种单体聚合而成的部分结晶的线性高聚物，它的化学结构式如下

$$
\begin{array}{l}
\left[R-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R'-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-R-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C} \right]_m -O \diagdown \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad R'' \\
\left[R-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R'-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-R-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C} \right]_n -O \diagup
\end{array}
$$

由于 R，R'，R''不同，其玻璃化温度 T_g 可从 −30℃ 变化到 70℃。其固定相为部分结晶，可逆相为玻璃态和橡胶态的可逆变化部分，属热塑性类型。其特点是形变量可达 400%，着色容易，耐候性和重复形变性较好，价亦较廉。

7) 聚氟代烯烃。聚氟代烯烃经交联后是一类主要的形状记忆聚合物，它的主要品种有聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯及共聚物等。它们都具有优良的耐高温、耐老化、耐化学腐蚀、耐油脂、耐氧化和耐候性，电性能和阻燃性也良好。其中偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物性能最好，已应用多年，杜邦公司产品 Viton 最有名。它可以化学交联，也可辐射交联，固定相是交联结构，可逆相是结晶的可逆变化部分。

8) 聚酯。脂肪族或芳香族的多元羧酸（如偏苯三甲酸）或其酯（如间苯二甲酸二丙烯醇酯）与多元醇（如乙二醇、丁二醇、三羟甲基丙烯、季戊四醇等）或羟基封端的聚醚（如聚乙二醇）反应可形成具有嵌段结构的聚酯。这种聚酯用过氧化物或辐射方法交联后可获得形状记忆功能。这类形状记忆聚合物具有较好的耐热性和耐化学药品性能，但耐热水性能不是很好。这种产品除作为管件的接头外，还可用作商品的热收缩包装材料，主要是利用了其透明性好、热收缩温度低、易加工等特点。

除以上品种外，还有交联聚乙烯甲基醚、聚乙烯醇缩醛凝胶、聚己酸内酯、聚酰胺、氟橡－塑共混弹性体和硅橡-塑共混弹性体等，应该说只要具有固定相和可逆相两部分结构的高聚物就可能具有形状记忆效应。

(3) 形状记忆合金的应用

形状记忆材料在工程上有很多应用，如紧固件、连接



件、密封件、热收缩套管等。另外作为一种智能材料，可用于与温度有关的传感及控制等。

用作控温器件的记忆合金丝被制成圆柱形螺旋弹簧作为热敏驱动元件。其特点是利用形状记忆特性，在一定温度范围内，产生显著的位移或力的变化。再配以用普通弹簧丝制成的偏压弹簧就可使阀门往返运动。也就是具有双向动作的功能。当温度升到一定温度时，形状记忆弹簧克服偏压弹簧的压力，产生位移打开阀门，当温度降低时，偏压弹簧压缩形状记忆弹簧，使阀门关闭，从而产生周而复始的循环（图 14.3-38）。目前，这类装置已在热水器温控、温室门窗自动开启等设备上获得应用。

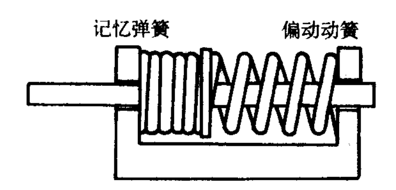


图 14.3-38 形状记忆温控阀

形状记忆材料在生物医学等领域也有重要应用。如可用形状记忆高分子材料来固定创伤部位以代替传统的石膏绷带。其方法是将形状记忆高分子加工成创伤部位形状，用热水或热吹风使其软化，施加外力变形为易于装配的形状，冷却后装配到创伤部位，再加热便可恢复原状起固定作用，同样加热软化后变形，取下也十分方便。还可应用具有生物降解性的形状记忆高分子材料制作医用组织缝合器材、血管阻塞防止器、止血钳等，应用记忆特性以便于操作形状植入体内，经过一定时间后被人体吸收，不必再行手术取出。

医学上使用的形状记忆合金主要是 Ti-Ni 合金，如图 14.3-39 和图 14.3-40 所示，这种材料对生物体有较好的相容性，可以埋入人体作为移植材料。在生物体内部作固定折断骨架的销、进行内固定接骨的接骨板，由于体内温度使 Ti-Ni 合金发生相变，形状改变，不但能将两段骨固定住，而且能在相变过程中产生压力，迫使断骨很快愈合。另外，假肢的连接、矫正脊柱弯曲的矫正板，都是利用形状记忆合金治疗的实例。

在内科方面，可将细的 Ti-Ni 丝插入血管，由于体温使其恢复到母相的网状，阻止 95% 的凝血块不流向心脏。用记忆合金制成的肌纤维与弹性体薄膜心室相配合，可以模仿心室收缩运动，制造人工心脏。

形状记忆合金是一种集感知和驱动双重功能为一体的新型材料，因而可广泛应用于各种自调节和控制装置，如各种智能、仿生机械。形状记忆薄膜和细丝可能成为未来机械手和机器人的理想材料，它们除温度外不受任何其他环境条件的影响，可望在核反应堆、加速器、太空实验室等高技术领域大显身手。利用形状记忆合金伪弹性的应用实例还不多。在医疗方面最典型的应用是牙齿矫正线，依靠固定在牙齿托

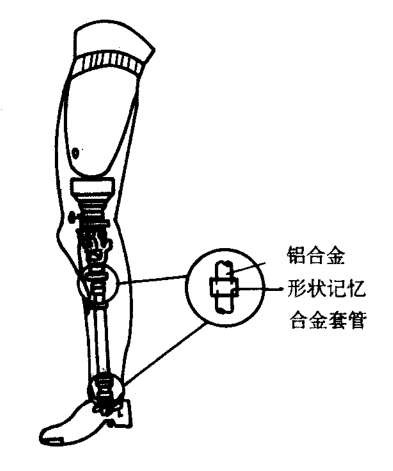


图 14.3-39 形状记忆合金套管连接的铝合金假肢

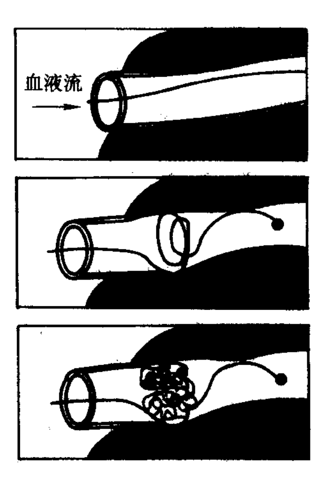


图 14.3-40 形状记忆合金制成的血凝过滤器

架上金属线（Ti-Ni 合金线）的弹力来矫正排列不整齐的牙齿，这种方法已大量应用于临床。眼镜片固定丝也是伪弹性应用的一个例子，当固定丝装入眼镜片凹槽内时并不紧，利用其伪弹性逐渐绷紧，可使镜片冬季不易脱落。

形状记忆高分子还可用于纺织面料，纺织面料的形状记忆特性是通过各种形状记忆整理技术，使纺织纤维具有形状记忆功能的。如日本纺织行业在棉纤维内部的纤维系非晶区内架上高分子桥键，制成防皱、不缩水、免熨烫的形状记忆棉纤维织物。日本三菱重工的一个子公司开发出一种名为 DiaPlex 的由聚氨酯纤维制成的织物，是一种具有形状记忆功能的面料，用于制造在环境温度较高时能够散热和产生水汽通道的智能服装。此外，通过加温处理使汽车外壳、机壳和建筑物某些部件能够自动除去凹痕的 SMP 制品，也在开发之中。

编写：赵高杨（西安理工大学）



第4章　热敏材料与温度传感器材料

1833年，M. Faraday即已发现了某些陶瓷电阻器的电阻会随着温度的升高而急剧减小，而不是像一般电阻器那样随着温度的升高而升高的现象，即所谓材料电阻率的负温度系数效应。但是，这一发现很长时间没有得到应用。直到1930～1940年，德国的西门子（Sienens）公司，荷兰的Philip公司，美国的Bell研究所才相继利用这一现象开发了半导体热敏电阻元件，并把这些热敏电阻元件广泛用于稳压、温度补偿等。1950年以后，Mn、Co、Cu、Ni等过渡族元素的氧化物半导体陶瓷的诞生极大地提高了这类元件的可靠性和稳定性，继而开始了这类材料作为温度传感器的主材在测温、控温、补偿等工业领域的广泛应用。

1　热敏陶瓷的基本概念

材料的电阻率随温度都会有所变化，但一般材料的电阻率随温度的变化幅度不大，也就是说电阻温度系数比较小，但对某些陶瓷材料，在某一个温度范围内，电阻率随温度发生大幅度的变化，具有这种特性的陶瓷材料，我们称之为热敏陶瓷（heat sensitive ceramics），其电阻随温度的变化率，定义为电阻温度系数α_T，可表示为

$$\alpha_T = \frac{1}{R_T}\frac{dR_T}{dT} \qquad (14.4\text{-}1)$$

式中，R_T为材料在温度T时的电阻。按照电阻温度系数α_T的正负，或者说按照热敏陶瓷的阻温特性，可以将热敏陶瓷分为正温度系数（positive temperature coefficient，PTC）热敏陶瓷和负温度系数（negative temperature coefficient，NTC）热敏陶瓷、临界温度（critical temperature resistor，CTR）热敏陶瓷，这几类热敏陶瓷的电阻－温度特性如图14.4-1所示。

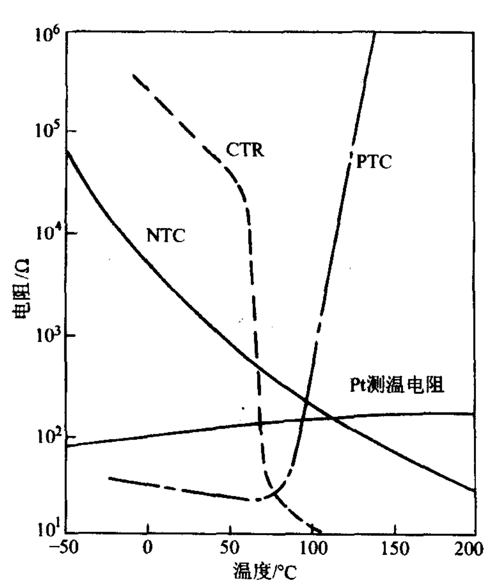


图14.4-1　各种热敏陶瓷及Pt电阻的温度特性

2　热敏陶瓷材料的主要参数

评价热敏陶瓷材料性能的主要参数如下。

1）零功率电阻　在规定温度下，热敏电阻由其内部发热引起的电阻变化相对于总的测量误差可以忽略不计时所测得的电阻值。在环境温度为25℃±0.2℃时测得的阻值，为标称电阻R_{25}，常称冷阻。

2）零功率电阻温度系数α_T，单位为%/℃　在规定温度下，热敏电阻的零功率电阻随温度的变化率与其电阻值之比，可表示为

$$\alpha_T = \frac{dR_T}{dT} \qquad (14.4\text{-}2)$$

3）耗散系数H　热敏电阻功率耗散的变化量与其电阻体温度变化量之比，亦即热敏电阻与周围介质温度相差1℃时耗散的功率，单位为mW/℃。耗散系数的倒数称为热阻Z，即$Z=1/H$。

4）热时间常数τ　也称响应时间，即在一定环境温度和零功率条件下，热敏电阻的温度变化了始末两个温度差的63.2%所需的时间，它反映了热敏电阻的体温随环境温度变化的速度。设环境温度为T_a，在时间dt内，热敏电阻的温度下降了dT，其散热过程遵循下列热导方程

$$-CdT = H(T - T_a)\,dt \qquad (14.4\text{-}3)$$

式中，H即为上述的耗散系数；C为其热容，表示热敏电阻温度变化1℃时所吸收或放出的热量，单位为J/℃。

设$t=0$时，热敏电阻的温度$T=T_\theta$；当$t\to\infty$时，$T=T_a$，由此解得

$$T - T_a = (T_\theta - T_a)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \qquad (14.4\text{-}4)$$

式中，$\tau = C/H$。这说明，热时间常数τ就是热敏电阻的热容C和耗散系数H之比。当$t=\tau$时，由上式可得

$$T_\theta - T = 0.632\,(T_\theta - T_a) \qquad (14.4\text{-}5)$$

由此证明了上述对热时间常数τ的定义。

5）额定功率P_E　在规定条件下，热敏电阻能长期连续正常工作所允许施加的最大功率。在此功率下，热敏电阻自身温度不会超过其最高工作温度T_{max}。

热敏电阻的特性主要有电阻－温度特性、电流－电压特性和电流－时间特性。这些特性是热敏电阻获得广泛应用的理论基础。

3　负温度系数热敏陶瓷NTC

NTC热敏陶瓷绝大部分是尖晶石结构，其单位晶胞的通式为$A_8B_{16}O_{32}$，简约后为AB_2O_4，式中A、B分别表示两种不同的金属离子。它是由偏离化学计量比的过渡金属氧化物所组成的二元或多元材料。常温NTC热敏电阻主要有CuO-MnO-O_2，CoO-MnO-O_2，NiO-MnO-O_2二元系及Mn-Co-Ni，Mn-Cu-Ni，Mn-Cu-Co三元系等。一般为p型半导体。其导电机理可用极化子理论解释，如图14.4-2所示。由于晶格离子带电，具有一定的势场$V_p(x)$，并随原子间距而变化，形同势阱，相邻原子的势阱深度一样。当电子（或空穴）在晶体中作慢速运动时，与离子相互作用产生极化。电子（空穴）受极化媒质影响而产生自陷作用。电子及其感生的晶格极化这一整体，即称极化子。在没有受到激发前，电子只能在极化半径内的势阱底部运动。随着温度升高，受到激发，电子才能由一个原子跳到另一原子位置。温度低时，大部分电子陷落在势阱中，不能导电。温度越高，跳出势阱的电子越多，电导率越大，即电阻率越低，表现出负温度系数特征，如图14.4-1中曲线NTC所示。

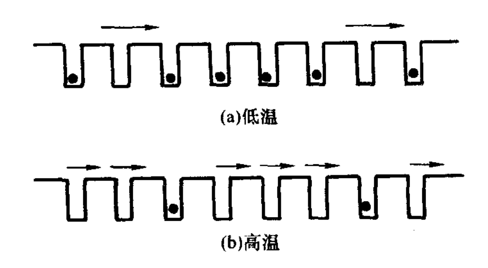


图 14.4-2　NTC 导电机理

3.1　NTC 热敏陶瓷的电阻-温度特性

NTC 热敏陶瓷的电阻-温度关系可用下式表示

$$R_T = R_0 \exp\left(\frac{B}{T} - \frac{B}{T_0}\right) \qquad (14.4\text{-}6)$$

$$R_T = \frac{\lg R_T - \lg R_0}{(1/T) - (1/T_0)} \qquad (14.4\text{-}7)$$

式中，R_T、R_0 分别是热敏电阻在温度为 T 和 T_0 时的电阻值；B 是热敏电阻常数（K）。

热敏电阻常数 B 可以用来表征和比较陶瓷材料的温度特性，通常 $B = \Delta E/2k$。这里 ΔE 为电导激活能；k 为玻尔兹曼常数。B 值越大，热敏电阻的阻值随温度改变的变化率越大，灵敏度越高。通过掺杂和改变氧化物组成，可以调整 B 值。常用的热敏电阻陶瓷的 $B = 2\,000 \sim 6\,000$ K。高温型热敏电阻陶瓷的 B 值约为 10 000 ~ 15 000 K。

NTC 热敏电阻陶瓷的电阻温度系数可用下式表示

$$\alpha_T = \frac{1 \mathrm{d}R_T}{R_T \mathrm{d}T} = -\frac{B}{T^2} \qquad (14.4\text{-}8)$$

上式表示，NTC 热敏电阻的温度系数 α_T 在工作温度范围内并不是常数，是随温度的升高而迅速减小；B 值越大，则在同样温度下的 α_T 也越大，即制成的传感器的灵敏度越高。因此，温度系数只表示 NTC 热敏电阻陶瓷在某个特定温度下的热敏性。

3.2　电流-电压特性

在热平衡情况下，热敏电阻的电压与电流的关系称伏安特性，如图 14.4-3 所示。在一定温度的静止环境中，在开始阶段 Oa，仍服从欧姆定律，随着电流增加，热敏电阻自身温度上升超过环境温度，则热敏电阻阻值下降，电压相应上升缓慢，出现非线性的正阻区 ab 段。当电流继续增加，电压达到最大值时，电流再继续增加，热敏电阻发热剧烈，电阻值下降的速度超过电流增加的速度，此时热敏电阻的电压降随电流增加而降低，形成 cd 段负阻区。当电流超过某一允许值，热敏电阻将被烧坏。

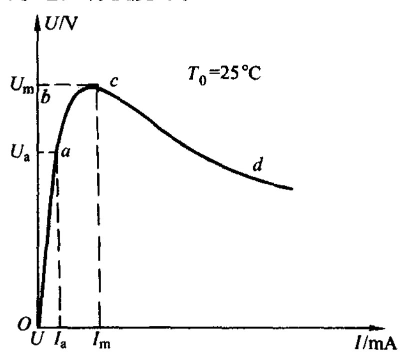


图 14.4-3　NTC 伏安特性

因此，在任一固定室温情况下，假如有足够大的功率用来使 NTC 的温度高于室温，则热敏电阻阻值主要取决它自身的耗散功率。一般工作条件下，NTC 可升至 100 ~ 200℃，而它的电阻值可降至低电流时的千分之一。

NTC 热敏电阻的用途十分广泛。可用作温度测量、温度控制及电子电路中元件的温度补偿，如温度计、温度报警器、温度继电器、比热测定器等；还可用作厂房、宾馆、油库、粮库的火灾预报，铁路、桥梁地温的监视，矿山、煤中的温度测量和控制及远距离多点温度的测量和控制。要根据使用情况的不同，选择热敏电阻的电参数、工作点、结构与类型。若要求测量的结果准确，一般都选择其 $U \sim I$ 特性的小电流线性区。因这时流过 NTC 中的电流很小，其本身的温度近似环境温度，阻值可认为不变。

3.3　NTC 热敏陶瓷材料

根据应用范围，通常将 NTC 热敏电阻陶瓷分为三大类：低温型、中温型和高温型陶瓷。各种典型 NTC 热敏电阻陶瓷的主要成分及应用范围列于表 14.4-1 中。

表 14.4-1　各种典型 NTC 热敏电阻陶瓷的主要成分与应用

种类	主要成分	晶系	用途
低温型 NTC 热敏电阻陶瓷 (4.2 ~ 300 K)	MnO CuO NiO_2 Fe_2O_3 CoO 等	尖晶石型	低温（包括极低温） 测温、控温（遥控）
中温型 NTC 热敏电阻陶瓷 (约 300℃)	$MnO\text{-}CuO\text{-}O_2$ 系 $MnO\text{-}CoO\text{-}O_2$ 系 $MnO\text{-}NiO\text{-}O_2$ 系 $MnO\text{-}CoO\text{-}NiO\text{-}O_2$ 系 $MnO\text{-}CuO\text{-}NiO\text{-}O_2$ 系 $MnO\text{-}CoO\text{-}CuO\text{-}O_2$ 系 $MnO\text{-}CoO\text{-}NiO\text{-}Fe_2O_3$ 系	尖晶石型	各种取暖设备 家用电器制品 工业上温度检测
高温型 NTC 热敏电阻陶瓷 (约 1 000℃)	$ZrO_2 \cdot CaO \cdot Y_2O_3 \cdot CeO_2 \cdot Nd_2O_3 \cdot TbO_3$	萤石型	汽车排气、喷气发动机和工业上高温设备的温度检测，触媒转化器和热反应器等的温度异常报警等
	$MgO \cdot NiO \cdot Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	尖晶石型	
	$CoO \cdot MnO \cdot NiO \cdot Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3 \cdot CaSiO_4$		
	$NiO \cdot CoO \cdot Al_2O_3$		
	$BaO \cdot SrO \cdot MgO \cdot TiO_2 \cdot Cr_2O_3$	钙钛矿型	
	$NiO\text{-}TiO_2$ 系		
	$Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ MnO	刚玉型	



(1) 中温型 NTC 热敏电阻陶瓷

中温 NTC 热敏电阻陶瓷绝大多数是尖晶石型氧化物，主要是含锰二元系和含锰三元系氧化物，含锰二元系有 $MnO\text{-}CuO\text{-}O_2$、$MnO\text{-}CoO\text{-}O_2$、$MnO\text{-}NiO\text{-}O_2$ 系等。

1) $MnO\text{-}CoO\text{-}O_2$ 系　$MnO\text{-}CoO\text{-}O_2$ 系 NTC 的含锰量 23%～36%，主晶相是立方尖晶石 $MnCo_2O_4$ 和四方 $CoMn_2O_4$，主要导电相是 $MnCo_2O_4$，其导电机理是全反尖晶石氧八面体中 Mn^{4+} 和 Co^{2+} 的电子交换。

图 14.4-4 表明陶瓷电导率 σ 和电导激活能 ΔE 与组分 x 的关系，而 B 与 ΔE 有如下关系

$$B = \Delta E/2k \qquad (14.4\text{-}9)$$

式中，k 为玻耳兹曼常数。

图 14.4-4 可划分为六个相区。各相区的主要相成分列于表 14.4-2 中。

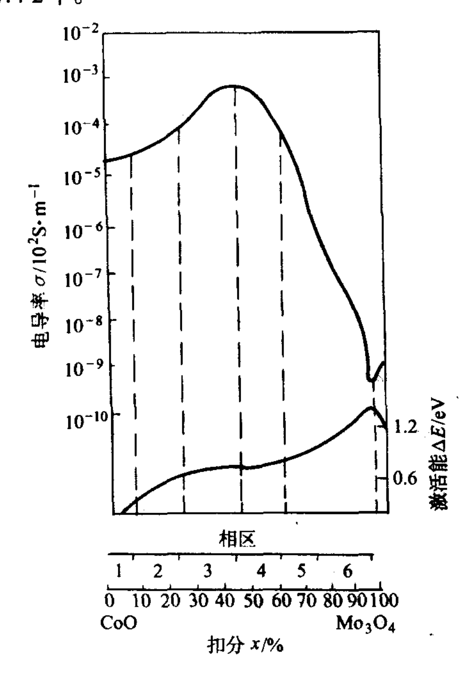


图 14.4-4　Mn-CoO-O₂ 系 NTC 的 σ 和 ΔE 与成分的关系（成分按 Mn 计算，未计氧含量）

表 14.4-2　CuO-MnO-O₂ 系半导体陶瓷的主要相结构

相区	主要晶相
1	立方尖晶石 Co_3O_4 及杂质 CoO
2	Co_3O_4 立方固溶体，$MnCo_2O_4$ 及杂质 CoO
3	立方尖晶石 $MnCo_2O_4$
4	立方尖晶石固溶体 $MnCo_2O_4$ 及四立方尖晶石固溶体 $CoMn_2O_4$
5	溶于四方尖晶石内的固溶体 Mn_3O_4
6	固溶体（Mn_3O_4 型）

由图 14.4-4 可知，在 3、4 区，ΔE 比较平稳，电导率约为 10^{-1}～10^{-3}S/m。

2) $NiO\text{-}MnO\text{-}O_2$ 系　$NiO\text{-}MnO\text{-}O_2$ 系的主晶相是 $NiMn_2O_4$，烧结温度约为 1 300℃，材料的 σ 和 ΔE 与成分之间的关系如图 14.4-5 所示，电导率 $\sigma\approx 1\times10^{-5}$～$5\times10^{-2}$S/m，$\Delta E\approx 0.3$～0.4 eV，当组分为 50%～80%时，$\sigma$ 和 ΔE 比较稳定，$\sigma\approx 5\times10^{-2}$S/m，$\Delta E\approx 0.35$ eV。

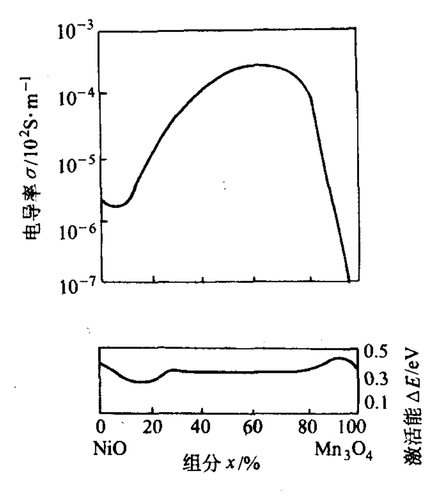


图 14.4-5　NiO-MnO-O₂ 系 NTC 的 σ_{20} 和 ΔE 与成分的关系（成分按 Mn 计算）

3) $MnO\text{-}CuO\text{-}O_2$ 系　$MnO\text{-}CuO\text{-}O_2$ 系含 Mn 量为 23%～60%，主晶相和导电相是 $CuMn_2O_4$，这种化合物是立方尖晶石结构。电导率 σ 在（10^{-6}～10）S/m 之间，在很宽的 Cu/Mn 范围内，激活能 ΔE 变化很小，但 σ 变化几个数量级，如图 14.4-6 所示。这给生产中控制阻值带来很大方便。总之，该系的电阻值较宽，温度系数较稳定，但电导率对组分偏离较敏感，重复性差。

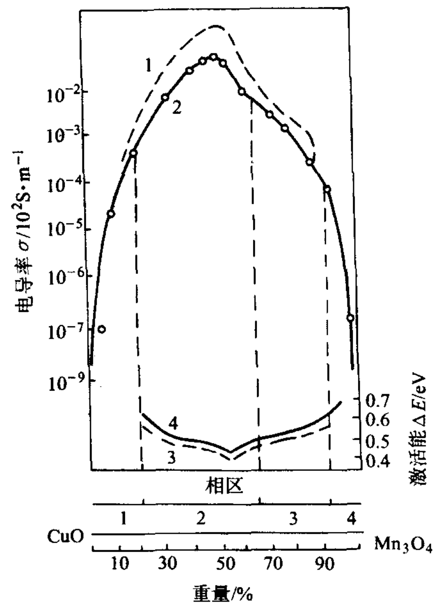


图 14.4-6　MnO-CuO-O₂ 系 NTC 的 σ 和 ΔE 与成分的关系（成分按 Mn 计算，未计氧含量）

4) 含锰三元系　含锰三元系 NTC 半导体陶瓷主要包括 $MnO\text{-}CoO\text{-}NiO\text{-}O_2$ 系、$MnO\text{-}CuO\text{-}NiO\text{-}O_2$ 系及 $MnO\text{-}CuO\text{-}CoO\text{-}O_2$ 系等。

含锰三元系热敏陶瓷的电性能对成分偏离不敏感，重复性好，稳定性好，避免了二元系陶瓷生产稳定性差的缺点。这是由于含锰三元系陶瓷在相当宽的范围内能形成一系列结构稳定的立方尖晶石（$CuMn_2O_4$，$CoMn_2O_4$，$NiMn_2O_4$，$MnCo_2O_4$）或连续固溶体，它们的晶格参数接近，互溶度高。含锰三元系陶瓷的主要导电机制是八面体中 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 间的电子交换，载流子浓度同异价 Mn 离子浓度有关，电导率



随 Mn 原子含量的增加而提高。

(2) 高温 NTC 热敏陶瓷

所谓高温热敏陶瓷是指工作温度高于 300℃的热敏陶瓷。要求这类材料的高温化学稳定性，电性能稳定，抗高温老化性好，还要求 B 值大，灵敏度高。高温热敏陶瓷多是高熔点的立方晶系陶瓷。主要包括 ZrO_2-Y_2O_3 系、ZrO_2-CaO 系萤石型结构材料和以 Al_2O_3，MgO 为主要成分的尖晶石型结构材料。

表 14.4-3 部分高温热敏电阻陶瓷的性能

材料组分	烧结制	R		B		α	
	℃/h	温度/℃	阻值/Ω	温度/℃	B 值/℃	温度/℃	α 值/$10^{-2}K^{-1}$
$Al_{2.4}Mn_{3.0}Ni_{0.5}$	1 470/6	700	300	550 ~ 650	10 500	600	1.26
$Al_{3.0}Mn_{2.4}Ni_{0.6}$	1 470/6	700	3×10^3	750 ~ 850	12 500	600	1.64
$Al_{2.2}Mn_{2.8}Ni_{0.7}$	1 450/6	700	$(1\sim2)\times10^3$	450 ~ 700	12 000	600	1.51
$Al_3Mn_2Ni_{0.6}Si_{0.4}$（质量比）	1 450/6	700	3 × 103	400 ~ 650	6 000	600	0.78
$6Al_2O_3$-$92.8Fe_2O_3$-$1.2MnO_2$（质量比）	1 250/6	700	100	550 ~ 600	11 000	600	1.57
$15Al_2O_3$-$83Fe_2O_3$-$2MnO_2$（质量比）	1 250/6	700	200	500 ~ 700	9 000	600	1.18
$30Al_2O_369.4Fe_2O_30.6MnO_2$（质量比）	1 250/6	700	1.1×10^3	700 ~ 850	8 200	600	1.05
$Zr_{8.5}Y_{1.5}$	1 600/4	700	1.4×10^3	600 ~ 900	16 000	600	1.39
$Zr_{9.4}Y_{0.6}$	1 600/4	700	1.8×10^3	600 ~ 900	16 300	600	1.39
Zr_8Ce_2	1 350/4	870	$(1-2)\times10^3$	700 ~ 900	13 700	800	1.42
$Mg_{3.3}A_{12.7}Fe_{1.3}Cr_{2.7}$	1 600/4	700	5×10^3	600 ~ 900	10 500	800	0.91
$Mg_{3.3}Al_{2.7}Fe_2Cr_3$	1 600/4	700	5×10^3	600 ~ 900	9 000	800	0.78
$Mg_{0.8}Al_{0.48}Cr_{1.32}La_{0.2}$	1 600/4	725	$(1-3)\times10^3$	25	23 000	25	2.5
$Mg_{0.9}Al_{1.25}Fe_{1.3}Cr_{0.64}$	1 670/4	700	5×10^3				
$La_{0.1}Al_3Mn_{2.1}Ni_{0.6}Co_{0.3}$	1 450/4	700	1.6×10^4	600 ~ 900	13 200	800	1.15

ZrO_2-Y_2O_3 系、ZrO_2-CaO 系萤石型陶瓷，属于氧离子导体。固溶入 15% CaO 的 ZrO_2，在室温是绝缘体，电阻率为 10^{10} Ω·cm，在 600℃和 1 000℃时，电阻率分别降至 10^3 Ω·cm 和 10 Ω·cm。以 Al_2O_3、MgO 为主要成分的尖晶石型热敏陶瓷属于电子导体，Mg $(Al_{0.3}Cr_{0.5}Fe_{0.2})_2O_4$ 陶瓷在 600 ~ 1 000℃范围内的 B 值达到 14 000 K。各种高温热敏陶瓷的成分与性能列于表 14.4-3。

除氧化物高温热敏电阻陶瓷外，一些非氧化物也可作为 NTC 高温热敏电阻。如 β-碳化硅、硼晶体、半导体金刚石、氮化硼等。其中以 β-碳化硅较为重要。在 SiC 中掺氮可得到 n 型 SiC，当掺杂浓度 $N_D = 10^{17}cm^{-3}$ 时可得到较好的热敏特性，在 300 ~ 1 000 K 之间，电阻率 $\rho = 10^{-4} \sim 10^{-3}$ Ω·m，B = 5 300 K。掺杂的 β 型 SiC 在 300 ~ 1 000 K 之间的电阻-温度特性曲线如图 14.4-7 所示。

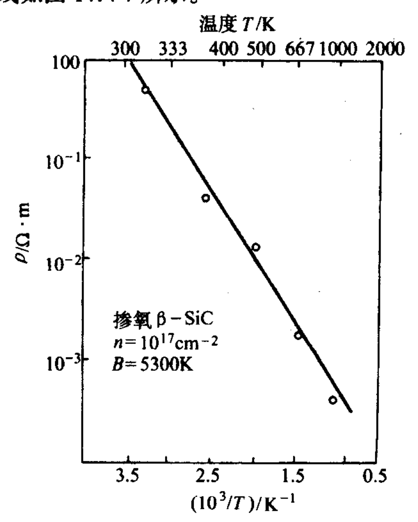


图 14.4-7 掺杂 β-SiC 在 300 ~ 1 000 K 之间的电阻率

(3) 低温 NTC 热敏电阻陶瓷

低温 NTC 热敏电阻材料的工作温度在 -60℃以下，这种材料主要有过渡金属氧化物系尖晶石结构，如掺 La（或 Nb 、Nd、Pd、等）的 Mn-Ni-Cu-Fe、Mn-Cu-Co 及 Mn-Ni-Cu 等。稀土元素的主要作用是为了降低 B 值，这是因为电阻温度系数随温度的变化如下式所示

$$\alpha = -B/T^2 \tag{14.4-10}$$

当 B 值一定时，α 随温度的降低而急剧升高，为保证低温电阻值不高于某一允许值，随着温度的降低，必须选择 B 值较小的材料。表 14.4-4 列出 α = -10%/℃时，不同温度下所需要的 B 值。表 14.4-5 列出了我国部分低温热敏电阻的主要技术指标，相应的阻温特性如图 14.4-8 所示。

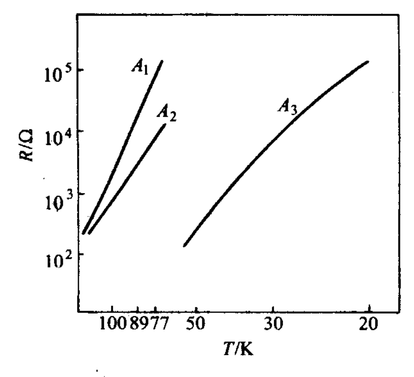


图 14.4-8 低温热敏电阻的阻温特性

表 14.4-4 α = -10%/℃时不同温度下的 B 值

T/K	4	10	20	77	90	200
B/K	1.6	10	70	570	800	4 000

表 14.4-5 我国部分低温热敏电阻的主要技术指标

型号		A1	A2	A3
工作温度/K		77 ~ 200	77 ~ 200	20 ~ 77
阻值范围/kΩ	77 K 20 K	50 ~ 300	10 ~ 100	20 ~ 300
B 值/K	77 ~ 89 K 20 ~ 77 K	1 000	1 000	180
电阻温度系数 α		12%/K	-11%/K	-45%/K
耗散常数 /mW·K⁻¹		5 （液氮中）	10 （液氮中）	15 （液氮中）
时间常数		<0.1 （液氮中）	<0.1 （液氮中）	<0.1 （液氮中）

4 正温度系数热敏陶瓷 PTC

一般的半导体热敏陶瓷都具有负的温度系数，1951 年 Haayman 发现钛酸钡基陶瓷的电阻值在居里点附近随温度升高而急剧增加，显示出反常的正电阻温度系数（positive temperature coefficent，PTC）。这一现象立即引起人们极大的关注。人们在利用这一现象开发新产品的同时，也对这类材料的导电机理进行了深入研究。早期解释这一现象的模型主要是基于材料的晶界效应。1963 年 Goodman 等人制备出无晶界的单晶钛酸钡陶瓷，在单晶钛酸钡陶瓷中没有发现这一反常现象，从而证明了这一反常现象和材料的晶界有关。1964 年 Heywang 提出了晶界势垒模型，较好地解释了这类陶瓷材料的反常导电机理，为这类材料的开发和使用提供了理论依据。

4.1 PTC 热敏电阻的基本特性

（1）电阻-温度特性

PTC 热敏电阻陶瓷的电阻-温度曲线如图 14.4-9 所示。

PTC 陶瓷属于多晶铁电半导体。当开始在陶瓷体上施加工作电压时，在低于 T_{min} 的温度范围，陶瓷体电阻率随着温度的上升而下降，呈现负温度系数特性，服从 $\exp(\Delta E/2kT)$ 规律，ΔE 值约在 0.1 ~ 0.2 eV 范围。由于 ρ_{min} 很低，故施加工作电压之初会产生一大的冲击电流，使陶瓷体发热而温度迅速升高。

由图 14.4-9 可以看出，电阻率先随温度的升高而减小，当温度达到 T_{min} 时，电阻率达到最低值。之后随着 T 的升高，ρ 升高。当温度达到 T_b 以后，ρ 随温度急剧升高，这一温度称之为开关温度。温度为 T_m 时，电阻温度系数达到最大值。这时 ρ 与 T 几乎成直线关系。达到 T_p 之后，曲线弯曲，电阻温度系数迅速降低。当温度升到 T_{max} 之后，ρ 又重新随温度升高而降低。

在 T_{min} 到 T_p 之间，由于铁电相变（铁电相与顺电相转）及晶界效应，陶瓷体呈正温度系数特征，在居里温度（相变温度）T 附近的一个很窄的温区内，随温度的升高（降低）其电阻率急剧升高（降低）约变化几个数量级（10^3 ~ 10^7），这个区域便称为 PTC 区域。其后电阻率又随 $e^{\Delta E/2kT}$ 的负温度系数特征变化，这时的 ΔE 约 0.18 ~ 1.5 eV 范围。

开关温度 T_b 与材料的居里点 T_c 有关。掺杂元素可以改变 T_c，从而达到改变 T_b 的效果。如图 14.4-10 所示。

掺 Pb 可以提高 T_c，而掺 Sr 可以降低 T_c。T_c 的最大波动可在 -100℃和 400℃之间，一般在 -40℃ ~ +250℃之间变化。典型的 $BaTiO_3$ 热敏电阻 T_c 为 120℃。此时 T_b 为 110℃。

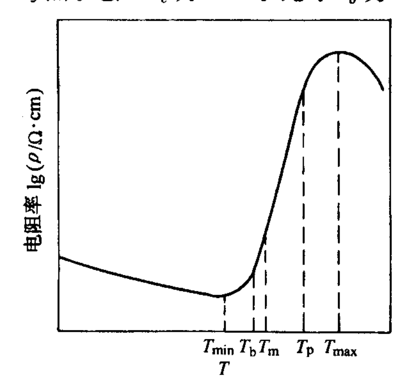


图 14.4-9 $BaTiO_3$ 热敏电阻器的电阻与温度的关系

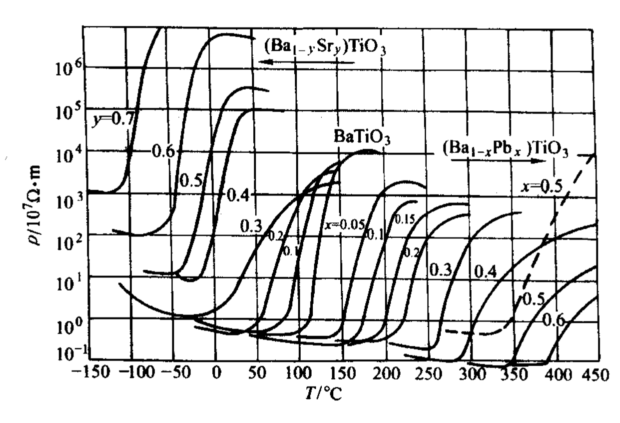


图 14.4-10 $BaTiO_3$ 系 PTC 热敏陶瓷的电阻与温度的关系

（2）电阻温度系数

在零功率电阻值的情况下，温度为 T 时电阻温度系数定义为

$$\alpha_T = \frac{1}{R} \times \frac{dR_T}{dT}$$

由图 14.4-9 可知：当在 $T_b - T_p$ 的温区内，R-T 曲线近似线性变化，若温度从 T_1 增至 T_2，则相应的电阻值由 R_1 增至 R_2，由上式可得

$$\alpha_T = \frac{2.303}{T_2 - T_1} \lg \frac{R_2}{R_1} \tag{14.4-11}$$

上式常用来计算正温度系数热敏电阻的温度系数，在工作温度范围内，α_T 不是一个严格的常数，而是随温度略有变化。对于不同的 PTC 材料，其温度系数 α_T 随温度变化的幅度有很大不同。渐变型 α_T 的变化率在（0.5 ~ 8）%/℃范围，而开关型可达到 60%/℃以上。这与材料的掺杂元素、掺杂量、烧结条件、冷却速度等有关。

（3）PTC 热敏陶瓷的伏安特性

PTC 陶瓷的 R-T 曲线中存在电阻率反常特性，因此，它也具有独特的静态伏安特性，如图 14.4-11 所示。当电压很小时，耗散功率引起的温度可以忽略不计，尚不足以加热样品至居里点，这时电流几乎随着电压的增加而正比例增大，服从欧姆定律，如图 14.4-11 中的 Oa 段所示，进一步增加电压，耗散功率增加，阻体温度超过环境温度，引起电阻增大，曲线开始弯曲。当电压增至 U_m 时，存在一个电流最大值 I_m。电压继续增加，由于温升引起的电阻值的增加超过电压增加的速度，电流反而减小，曲线斜率由正变负。PTC 元件独特的伏安曲线形状是和它特殊的 R-T 曲线相联系的。

（4）$BaTiO_3$ 系热敏陶瓷 PTC 的导电机理



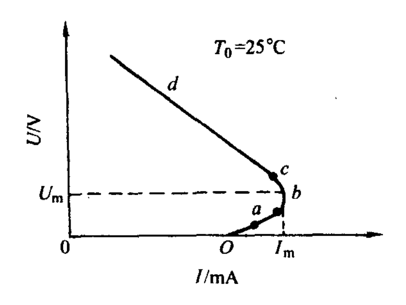


图 14.4-11　PTC 热敏陶瓷的伏安特性

Heywang 模型认为半导体热敏陶瓷的 PTC 效应主要来源于晶界层。PTC 陶瓷的晶粒属 N 型半导体，晶界呈受主态（如吸附氧或其他受主杂质），而这些受主态的能级往往在材料的费米能级 E_f 之下。也就是说，N 型半导体中存在低于费米能级的受主型表面态。在通常情况下，这些受主表面态被电离，即俘获导带中的电子而带负电荷。假设它们为二维分布，其表面态电荷密度为 N，则在晶界两侧的晶粒内表面将形成正的空间电荷层，从而产生晶粒表面的势垒层。其势垒高度为

$$\phi_0 = e^2 N_s^2 / 2\varepsilon_0 \varepsilon_{eff} N_D \quad (14.4\text{-}12)$$

式中，ε_0 为真空介电常数；ε_{eff}为有效介电常数；N_D 为施主浓度；N_s 为表面态密度。

从上式可以看出，ϕ_0 与 ε_{eff}有关，在居里温度 T_c 以下，高阻的晶界具有铁电性，介电常数很大，ε_{eff}可高达 10 000 左右，势垒高度 ϕ_0 很低，电子很容易越过势垒（见图 14.4-12a），相应于电阻值很小。但在居里点以上，高阻层发生晶格转变，同时铁电性消失，介电常数急剧减小。随着势垒高度的急剧增高，电子难于越过势垒（见图 14.4-12b），相应材料的电阻率急剧上升。

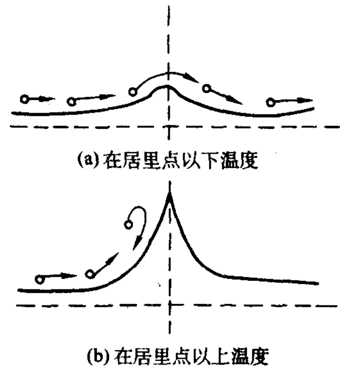


图 14.4-12　PTC 效应的定性解释

材料的平均电阻率大体可用下式表示

$$\rho \approx \rho_v \exp(\phi_0 / k_T) \quad (14.4\text{-}13)$$

式中，ρ_v 为 ϕ_0 趋于零时的电阻率。

在 T_c 以上，由于 ϕ_0 上升，至使 ρ 增加几个数量级。

在高电场（3 kV/cm）条件下，ε_{eff}和 ρ 随温度的变化如图 14.4-13 所示。

Heywang 模型很好地说明了 PTC 的导电特性，但没有说明晶界势垒层是如何形成的。Danils 认为，如果存在氧或钡空位，则它们会捕获电子。如果晶界电子浓度小于晶粒中的电子浓度，则造成费米能级的不同，形成势垒。因此，制造 $BaTiO_3$、PTC 材料时，都使 TiO_2 过量 1%～2%（摩尔分数），所以用缺陷化学反应来描述 $BaTiO_3$ 的 PTC 效应是适宜的。钡空位的产生与晶界上的富钛相 $BaTi_3O_7$ 有关。在烧结降温过程中，富钛相会在晶界析出 $BaTiO_3$。

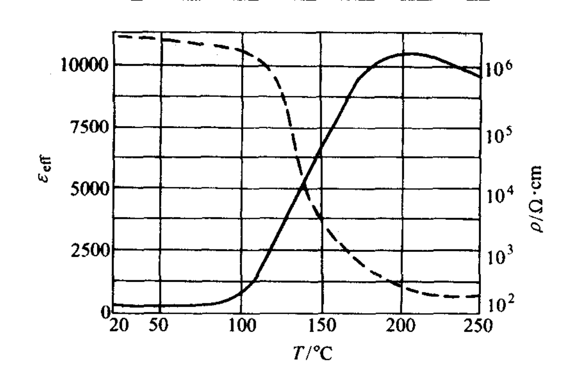


图 14.4-13　在高电场（3 kV/cm）下 $BaTiO_3$ 陶瓷 ε_{eff} 和 ρ 随温度的变化

（5）掺杂对性能的影响

根据用途，人们对 PTC 陶瓷有各种各样的要求，但最基本的要求是在居里点附近电阻值能够急剧变化，而且变化幅度比较大。Haayman 最初从半导体化的角度研究了添加剂对 PTC 的影响特性，以后添加剂对电阻突变性的作用也引起人们更多的关注。图 14.4-14 示出几种添加剂对 PTC 特性的影响。Cr、Fe、V、Mn 都能显著改变电阻的突变特性，其中 Mn 的添加效果最为明显，人们对锰的添加效果也进行了较多的研究。研究表明不仅 Mn 的添加量，Mn 的离子价数以及加入方式对 PTC 的性能也有很大的影响。各种原子价 Mn 的氧化物加入对 PTC 的影响效果的具体数值列于表 14.4-6 中。

表 14.4-6　各种原子价的锰氧化物对 $BaTiO_3$ PTC 特性的影响

项目 \ 种类	MnO_2	Mn_2O_3	MnO_2 Mn_2O_3	MnO
ρ（25℃）	3.0×10	1.49×10^2	1.04×10^3	3.8×10
Mn^{2+} 的 ESR 强度	1	3.0	4.2	1.4
ρ_{max}/ρ_{min}	1.5×10^6	1.3×10^6	1.1×10^6	2.1×10^6

Mn 的原子价态有 $Mn^{4+}O_2$、$Mn_2^{3+}O_3$、$Mn^{2+}O$ 等，如表 14.4-6 所示，4 价 Mn 的 ρ 最小，2 价 Mn 的较高，但各种原子价的 Mn 对 ρ_{max}/ρ_{min} 影响却不大。

（6）半导体化的添加物

为了控制 $BaTiO_3$ 的原子价，使其具有半导体特性，往往需要对其进行掺杂，电阻率随添加量而变，有一个最适添加量对应于最小电阻值。一定过剩量的 TiO_2 可使电阻率达到极小，但杂质混入可能导致电阻率变大。过渡族金属具有增大电阻值的倾向，特别是微量的 Fe 能显著增加电阻值，Fe 和 Mn 同时添加，进一步促进高阻化。Na 由于有补偿原子价的作用，也会使电阻值增大，因此在材料制备过程中，应尽量防止杂质元素的混入。

（7）烧结助剂的影响

为了抑制晶粒的异常长大，改善 $BaTiO_3$ 的烧结性能，要加入 Al_2O_3、SiO_2 及过量的 TiO_2。PTC 的特性是一个对微观结构十分敏感的性能，这些烧结助剂不仅能控制材料的微观结构，也能使晶内半导体化。实验表明：Al_2O_3、SiO_2 及过量的 TiO_2 在高温下能与 $BaTiO_3$ 反应在粒界形成液体，促进 Mn 固溶而形成晶界势垒层。制备 $BaTiO_3$ 的工业原料中往往不可避免地含有一些杂质。如前所述，微量的杂质有可能使材料的半导体特性恶化，Al_2O_3、SiO_2 及过量的 TiO_2 会使半导体化的特性恶化的杂质溶解在液相，并使其富聚于晶



界，从而减小晶粒内的电阻。特别是这三种氧化物按 $1/3Al_2O_3:3/4SiO_2:1/4TiO_2$ 比例加入时，其电阻率可下降3个数量级以上。

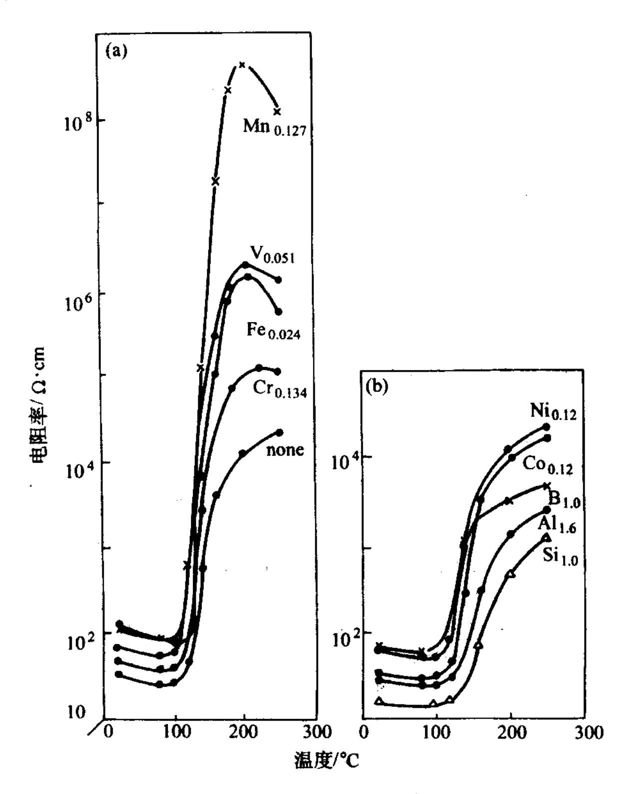


图 14.4-14 添加剂对 $BaTiO_3$ 陶瓷 PTC 特性的影响

4.2 PTC 热敏陶瓷的制备

制造工艺对 PTC 陶瓷的性能具有重要影响，特别是微量杂质的混入，烧结条件的变化，都会对 PTC 陶瓷带来致命的影响，尽管使用目的不同，会采取不同的烧结工艺，但最后希望得到的 PTC 陶瓷具有下述特性：

1）室温电阻率要小。

2）$\rho_{max}/\rho25℃$要小。

3）电阻的温度特性变化急剧。

4）耐压性要好。

为了满足以上条件，必须严格控制烧结条件。

制造工艺：

把 $BaCO_3$、PbO、$CaCO_3$、TiO_2、Nb_2O_5 按比例混合，干燥、冷压成形，然后，在1 150℃下假烧2 h，再加入 Sb_2O_3、MnO_2、SiO_2、Al_2O_3、Li_2CO_3 等添加剂，经混合、粉碎、干燥、制粒、成形、在1 350℃烧结后，制备电极进行测试。一般 Sb_2O_3、MnO_2、SiO_2、Al_2O_3、Li_2CO_3 等添加剂在假烧后添加，这样能有效地提高电阻温度系数 α 和耐压值。

（1）成分对性能的影响

为了提高 PTC 陶瓷的特性，除了探讨添加剂的性质以外，添加剂的组合方法及添加量也对性能有重要影响。比较成熟的添加组合为 $(Ba_{0.93}Pb_{0.03}Ca_{0.04})TiO_3+0.001\ 1Nb_2O_5+0.01TiO_2)$

上述成分假烧后再加入如下组合的添加剂

$$0.000\ 6Sb_2O_3+0.000\ 4MnO_2+$$
$$0.005SiO_2+0.001\ 67Al_2O_3+0.001Li_2CO_3$$

Ca 和 Sb 能抑制晶粒长大，Ca 还具有提高温度系数的作用，随 Ca 量增加，晶粒直径减小，电阻率随温度的变化梯度也在4%（摩尔分数）时达到最大。Sb_2O_3 也具有抑制晶粒的作用，和 Ca 并用，其效果更为明显。Sb_2O_3 的添加量在0.06%（摩尔分数）以下，α 几乎不变，但晶粒显著减小，但如果在假烧前加入 Sb_2O_3，几乎没有这样的效果。所以，Sb_2O_3 在假烧后加入是很重要的。Al_2O_3 和 SiO_2 的添加效果在前面已经叙述过了。进一步同时添加 Li_2CO_3 对改善 PTC 陶瓷的特性也很有效。Li_2CO_3 达到0.1%（摩尔分数）时，α 达到最大。

（2）制造条件的影响

制造条件、烧结温度对 PTC 陶瓷的特性也有很大影响，在成分相同的条件下，还必须选择最适的制造工艺和烧结条件：

1）假烧温度　最适的假烧温度为1 100～1 150℃。在1 100℃以上假烧，在粉碎过程中可以得到较小的粒晶。而且，由于晶粒异常长大，在晶内形成亚结构。但在1 150℃以上假烧时，一方面，假烧后的材料破碎困难，另一方面 SiO_2 会析出，这种析出物呈斑点状分布于晶内，从而影响了 PTC 特性。

2）烧结温度　与一般的陶瓷不同，随烧结温度提高，晶粒减小，这是因为随烧结温度提高，液相量增加的原因。α 在1 340～1 350℃时达到最大，而室温电阻随烧结温度升高而增加。烧结温度使晶粒变小也会影响到 PTC 陶瓷的电流—电压特性。如表14.4-7所示，试样 No102 晶粒变大，耐压性能恶化。No101 和 No103 同在1 350℃烧结，前者烧结1 h，后者烧结3 h，后者的耐压性是前者的3倍。所以，耐压性不单与晶粒大小有关，也与烧结条件有密切的关系。

表 14.4-7　各种原子价的锰氧化物对 $BaTiO_3$ PTC 特性的影响

试样 No.	烧结条件	尺寸 /mm	直径 /μm	电阻 /Ω	PTC 梯度 /$10^{-2}K^{-1}$	耐电压 /V	电流 (150 V)/mA
101	1 350℃，1 h	17ϕ×2.5	10	5	22	340	18
102	1 320℃，2 h	17ϕ×2.5	25	5	21	280	26
103	1 350℃，3 h	17×5.0	12	25	22	1 000	7

4.3 PTC 热敏陶瓷的应用

PTC 热敏陶瓷的应用也是非常广泛的，如温度检测、温度补偿、过电流保护、过热保护、无触点继电器，以及电机起动、彩电的消磁电路等。

恒温加热是 PTC 热敏陶瓷最普通的应用，电流通过 PTC 热敏陶瓷后，会使其温度升高，当温度超过居里点后，电阻增大，在恒压情况下使电流下降，元件温度降低，又导致电流增加，以使元件保温升电阻增加，复而电流下降。故 PTC 热敏陶瓷本身能起到调温作用达到恒温加热目的。一般缓变型 PTC 热敏陶瓷可用于温度传感和温度补偿，其温度系数约在6%/℃，电路工作较为稳定。开关型 PTC 热敏陶瓷则多用于过热保护、过电流保护、高温发热体、电机起动、延迟开关及自动消磁等方面。

图14.4-15所示为彩电自动消磁电的原理图。它是利用 PTC 热敏陶瓷的电流-时间特性来工作的。将消磁线圈 L 和热敏阻 R_T 串联，当电源接通，因 R_T 的冷阻值较小，就有很大的电流流过 L 和 R_T，使温度升高，R_T 值迅速增加，流过 L 的电流急剧衰减，3～4 s 内电流减至很小，相当于自动切断电源，使开机的瞬间在显像管周围产生强大的交变衰减电场，达到自动消除显像管内及其周围杂散磁场的目的，以保证色彩纯正、图像清晰。



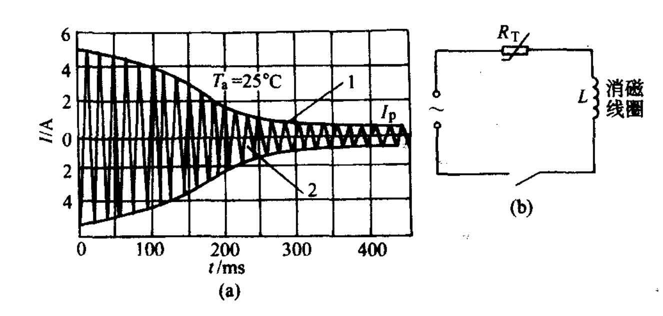


图 14.4-15　彩色电视机的消磁电路和电流特性

当电阻两端所加电压 U_0 足够大，由于发热而使其阻值很快升高，导致初始流过 PTC 热敏陶瓷的大电流减小，经一定时间后趋于稳定，则其电流—时间特性可表示为

$$I = I_0 \exp(-kt) \tag{14.4-14}$$

式中，I_0 称为起始电流

$$I_0 = \frac{V_0}{R_0} e^{-T_0 A}$$

k 称为衰减因子

$$k = \frac{U_0^2 A}{C R_0}$$

R_0 为常温电阻；C 为热容；T_0 为室温；A 为材料常数。

5　临界温度热敏电阻 CTR

临界温度热敏电阻（critical temperature coefficent thermister，CTR）是与 PTC 相对应的，在某一温度范围内随温度升高电阻急剧下降的一类半导体热敏电阻，主要包含 VO_2 系和 Ag_2S 系。VO_2 和 Ag_2S 随温度变化电阻急剧变化的特性很早就为人们所认识，但真正应用则是近 20 年来随着生产工艺的改进，使其稳定性和可靠性得到大幅度提高后才实现的。

5.1　CTR 的组成、温度特性和稳定性

VO_2 系 CTR 陶瓷的组成及温度特性如图 14.4-16 所示，它是由 V_2O_5 与碱性氧化物（CaO、SrO、BaO、PbO 等）与酸性氧化物（P_2O_5、SiO_2、B_2O_3 等）的熔融混合体在弱还原气氛中热处理后急速冷却后获得的。一般电阻突变温度在 68℃附近，其电阻的突变量可达 3 ~ 4 个数量级，电阻突变的数量级（ϕ）及 20℃的电阻率（ρ_{20}）与组成的关系如图 14.4-17 所示，$\phi > 3$ 的成分区域是一个很狭小的区域。

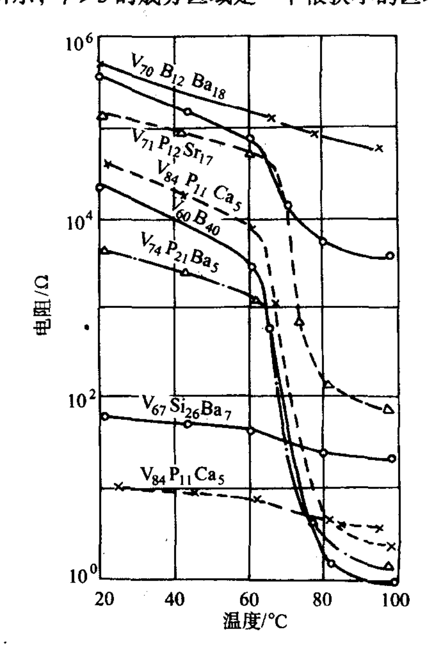
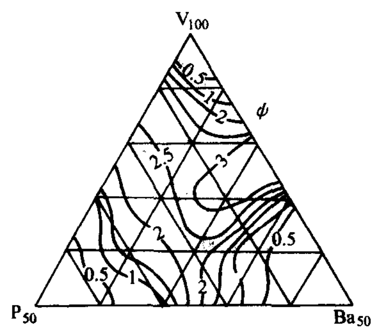


图 14.4-16　VO_2 系 CTR 的组成-电阻-温度特性



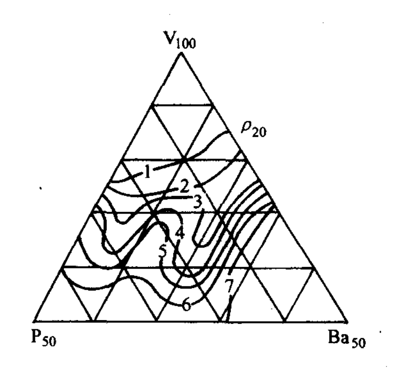


图 14.4-17　VBaP 系陶瓷的 CTR 特性与组成的关系

CTR 制造过程中往往需要还原和急冷，CTR 在不同的温度范围内有 3 个相，只有从 900 ~ 1 000℃急冷，才能得到良好的性能。如果在冷却到 300 ~ 500℃后保温，在保温时间达到一定时间后，其 CTR 特性（ϕ 和 ρ_{20}）发生急剧变化。另外，三元系的 CTR 稳定性比二元系的要高，三元系的 CTR 在 150℃下可以稳定 100 年。而单组分的 VO_2 则不稳定。

Ag_2S 的相变温度大约在 177℃，同时电阻急剧变化 3 个数量级。Ag_2S-CuS 混合系的 CTR 特性如图 14.4-18 所示。

在这一混合系中，电阻突变温度 T_c 和室温电阻率 ρ_{20} 也随组分的改变而变化。如果设定 A 组分为 Cu、Ag，B 组分为 Zn、Cd、Hg，C 组分为 B、I，则以 A_2BC 为代表的 CTR 的特性如图 14.4-19 所示，其电阻率比 VO_2 系高 2 ~ 3 个数量级。

5.2　CTR 的导电机理

为了研究 VO_2 的导电机理，Morin 测定了单晶 VO_2 的电导率随温度的变化，其结果如图 14.4-20 所示，电导率在 65 ~ 70℃急剧变化。Morin 认为这是由于材料由反常的强磁性向常磁性变化而导致材料由绝缘体向金属的导电机理转变而造成的。Mott 则认为是 3d 氧化物金属原子之间存在一个相变的临界距离，随温度上升，相变引起临界距离发生很大变化，导致金属态更为稳定。Goodenough 则认为通过氧的交互作用使得金属离子之间直接相互作用，在 T_c 以上，V^{+4} 的波函数重叠而呈现出金属导电特性，在 T_c 温度以下，每两个 V^{+4} 间通过共价结合而形成半导体，其依据是导电性急剧变化的同时，晶体结构也发生变化。目前来看，这一理论比较可信。

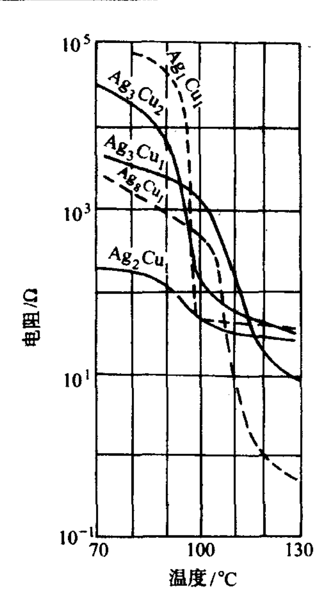


图 14.4-18 Ag_2S 系 CTR 的温度特性

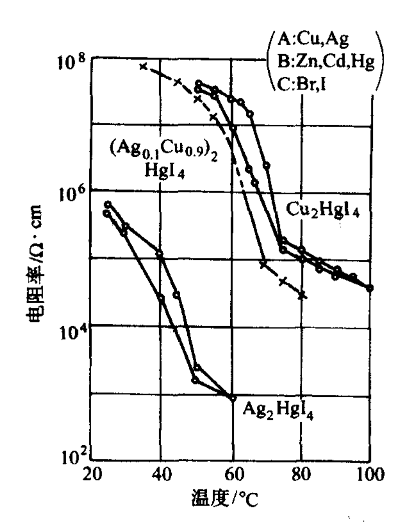


图 14.4-19 A_2BC 系材料的温度特性

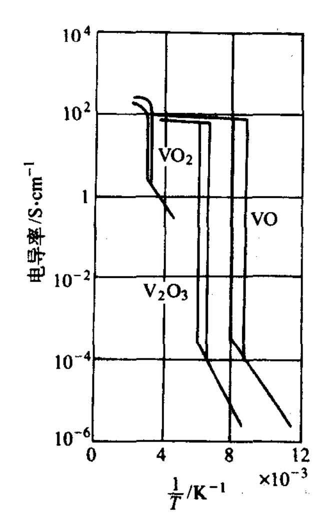


图 14.4-20 V 氧化物的电导率随温度的变化

以上这些理论都是针对 VO_2 半导体的，其他氧化物及复合体的 CTR 陶瓷的导电机理到目前为止还不是很清楚，但从 CTR 组成来看，它介于玻璃与结晶体之间，是微细的 VO_2 晶粒分布于玻璃体中，因而，其导电突变性是由 VO_2 控制的。

5.3 CTR 的制造技术

VO_2 系 CTR 制造工艺和 NTC 热敏陶瓷相似，因为必须急冷，制造大块材料比较困难，大多是制成薄片或薄膜。通常是把原料按照一定的比例混合，加热成熔融状，熔融体直接流入水中得到玻璃状的细小碎片，这些碎片粉碎后，在弱还原气氛中（400℃的 NH_3 气氛）还原后再次粉碎细化，作为制备 CTR 的原料粉体。另外，按上述方法制备的粉末，容易吸收空气中的水分和氧而变质，必须密封保存。

用水和把上述方法制备的粉末调成糊状，涂覆在两根平行的铂和钯线上，干燥后在氮气炉中于 1 000℃烧结后急冷，再进行后续加工。

Ag_2S 系 CTR 的制造过程是首先分别使 Ag 和 Cu 的硝酸盐溶液和 H_2S 反应，得到 Ag_2S 和 CuS，把 Ag_2S 和 CuS 混合、成型后，再在 N_2 中于 400～600℃烧结 0.5～2 h。

5.4 CTR 的电气特性及应用

CTR 通电状态如图 14.4-21 所示，经过一个电压峰值后进入负电阻温度系数区域，电压峰的高低、负电阻温度系数特性随周围环境的温度而大幅度变化，特别是利用 T_c 附近温度变化特性，可用于温度开关。从图 14.4-21 中可以看到，在 20 Ω 阻抗上加一个 3 V 电压，CTR 动作前后，电流的变化达到 3 个数量级。图 14.4-22 为一个温度报警回路，CTR 一旦动作，由于自加热的特性，要恢复到原始态必须切断电源。

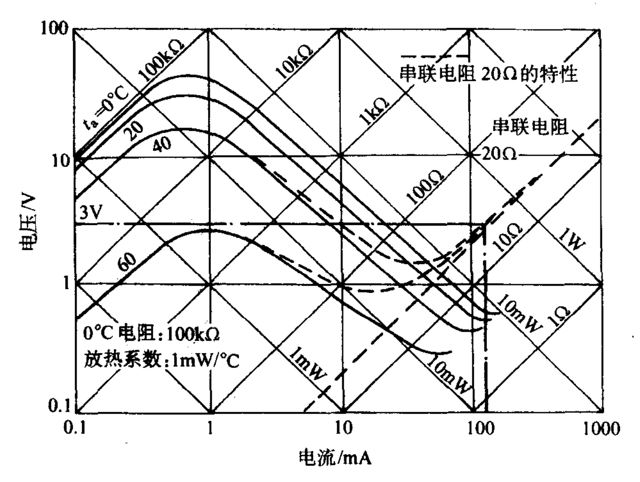


图 14.4-21 CTR 的电流—电压特性

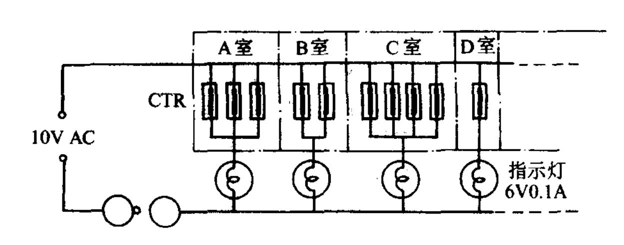


图 14.4-22 CTR 温度报警电路图

图 14.4-23 示出电饭煲的温度控制回路，它是利用 CTR 急变的温度特性，具有结构简单、可靠性高、能精确地调节温度等性能。



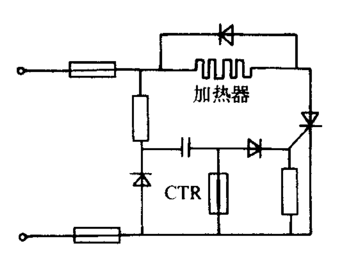


图 14.4-23　电饭煲的温度控制电路

6　热释电材料

晶体的热释电效应很早就在电气石上观察到。后来陆续发现了很多具有热释电性的晶体，较重要的如钛酸钡、硫酸三甘肽、水合硫酸锂、亚硝酸钠、铌酸锂、钽酸锂等。早在1938 年，就曾经提出过利用热释电效应探测红外辐射，但是长期以来没有得到重视。直到 20 世纪 60 年代，才开始比较多地研究这个问题。由于激光、红外扫描成像技术的发展，寻找不用冷却而又比较有希望的新的红外探测方法，这在军事上有重要意义。在工业、医疗等方面，要求非接触温度测量；在大气污染测量方面，要求在分布很广的区域内测量陆地和海面的温度等，都要求使用小型、高性能的红外辐射探测器件。最近几年，由于热释电晶体材料研究的发展，其在红外探测方面开始表现出高灵敏、快响应、宽光谱等优点，从而又进一步促进了热释电器件的研制。

6.1　热释电效应

晶体的 32 种对称类型中有 23 种没有对称中心，而在具有压电性的 20 种没有对称中心的晶类中，有 10 种晶类具有热释电效应。这类晶体存在着固有的自发电极化。当晶体的温度发生变化时，晶体的自发极化强度也随之改变，与极化强度方向垂直的晶体表面就会产生热释电电荷。但是，通常情况下，在恒温时，这类晶体并不产生外电场。这是因为由于在自发极化电荷电场的作用下，从周围的空气中吸引自由电荷到材料的表面，与极化引起的表面电荷相抵消，如图14.4-24a 所示。当材料的温度变化比较快时，材料的自发极化立即随温度变化，而分布于材料表面上的自由电荷层较为稳定，跟不上极化电荷的变化，于是显露出带电性，如图14.4-24b 所示。即在材料的两个端面上产生电位差的变化。产生的电荷量与温度成正比，通过放大器使其转化成电压或电流来进行测量。这种材料随温度变化而产生电荷的现象称为热释电效应（pyroelectric effect）。

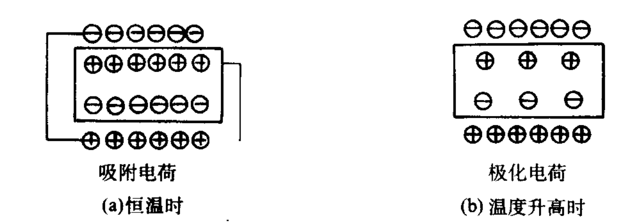


图 14.4-24　热释电效应示意图

热释电效应反映了晶体的电量与温度之间的关系，可用下式表示

$$\Delta P_s = P\Delta T \qquad (14.4\text{-}15)$$

式中，ΔP_s 为自发极化强度的变化量，C/m² （或 C/cm²）；P 为热释电系数，C/（m²·K）（或 C/（cm²·K））；ΔT 为温度的变化量，K。

由上述可知，晶体中存在热释电效应的前提是：首先具有自发极化，即晶体结构的某些方向的正、负电荷重心不重合（存在固有电矩）；二是有温度变化，即热释电效应是反映材料在温度变化状态下的性能。

热释电晶体又分两类：一类是具有自发极化，但自发极化不能为外电场所转向的晶体；另一类是自发极化可为外电场所转向的晶体，即铁电晶体。这些铁电晶体中的大多数可制成多晶陶瓷，陶瓷体经过强直流电场的极化处理后，能从各向同性体变成各向异性体，并具有剩余极化，就像单晶体一样呈现热释电效应。有实用价值的热释电材料几乎都是铁电体材料。

铁电热释电材料的自发极化（P_s）随温度变化的特性如图 14.4-25 所示。在居里温度 T_c 附近，自发极化急剧下降；而远离居里温度时，其自发极化随温度的变化就相对比较小。也就是说，在居里温度附近，热释电效应比较大。在高于居里温度 T_c 时，极化现象消失，因此，热释电材料要在 T_c 温度以下工作。

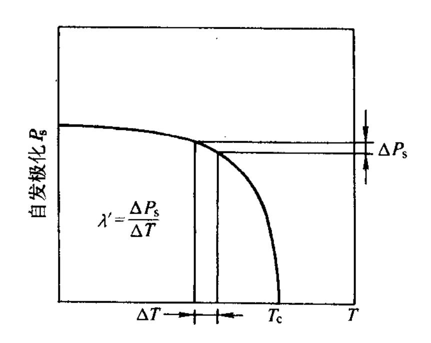


图 14.4-25　热释电元件自发极化的温度特性

在恒定应力和恒定电场下，热释电系数可表示为

$$P = \left(\frac{\partial P_s}{\partial T}\right)_{E\sigma} \qquad (14.4\text{-}16)$$

式中，P_s 为自发极化强度；T 为温度；E 为电场；σ 为弹性应力。式中的 P 称为一级热释电系数，以 P_{is} 表示。

应该注意到，在温度变化时，不但会因系统的熵值变化而导致自发极化变化，而且会因温度变化而造成应变。应变产生应力，通过压电效应又对自发极化造成影响。这类热释电系数称为二级热释电系数。所以总的热释电系数应由两部分组成：$P_{i\sigma}$ 为在恒定应力下测得的总热释电系数；P_{is} 为在恒定应变下的热释电系数，称为一级热释电系数；P_{il} 为二级热释电系数，是由晶体热应变引起的。

用热释电材料制作的热释电传感器，其输出电压 U 与材料的热释电系数 P 成正比，与材料的比热容 c 和介电常数成反比，4 者之间的关系如下式所示

$$V \propto P/（\varepsilon c） \qquad (14.4\text{-}17)$$

式中，$P/（\varepsilon c）$ 值称为热释电材料的电压响应优值，是衡量热释电材料优劣的重要参数。

6.2　热释电材料

利用热释电效应可以制作各种探测器件，而性能良好的红外敏感器件与热释电材料电压响应优值密切相关，因此，要求热释电材料满足下列条件：①当材料吸收热能时，其温度变化要大（晶体的比热小）；②热释电系数大；③介电常数小；④材料易于制备和加工。到目前为止，人们发现具有热释电效应的材料超过上千种，但真正能够应用的只有几种，其中硫酸三甘肽（TGS）、钽酸锂（$LiTaO_3$ 铌酸锶钡（SBN）、钛酸铅（$PbTiO_3$）和聚偏氟乙烯（PVF_2）是最重要的几种。

硫酸三甘肽或称三甘氨酸硫酸盐，是一类最重要最常用

的热释电晶体，分子式为（NHCHCOOH)$_3$·H_2SO_4，简称TGS。它是由甘氨酸和硫酸以3:1（摩尔比）首先配制成饱和水溶液，然后用降温生长获得，用这种方法较容易得到大的优质单晶体。其结构属单斜晶系，居里点温度 T_c 约为49℃。高于 T_c 不存在热释电效应。TGS是典型的二级相变铁电体。硫酸三甘肽（TGS）作为热释电材料的主要优点是电压响应优值大、灵敏度高；缺点是居里温度低、易退极化、吸湿和脆弱。为了提高硫酸三甘肽的居里温度，研制成功了氘化硫酸三甘肽晶体（DTGS)，居里温度由49℃提高到62℃。在硫酸三甘肽中掺入L-α-丙氨酸，可得到永久极化的单畴晶体（LATGS)，解决了易退极化问题。还可以通过其他掺杂改性，提高硫酸三甘肽的优值。

钽酸锂（$LiTaO_3$:LT）属三方晶系，c 轴是极轴，具有钙铁矿的 ABO_3 晶格结构。T_c 约为620℃，不易退极化。因为 T_c 高，故在很宽温度范围里优值因子都较高，且变化不大，适合制作工作温度范围大的高稳定性器件。其介质损耗可低于 2×10^{-4}，其优点是具有高的居里温度且不溶于水，可在高温下使用，能在高温下承受较高能量的辐射，并能容易地生长出大尺寸晶体，加工性能好。虽然钽酸锂的热释电性能低于TGS，但由于具有这些优点，故仍被广泛地用于热释电器件。

铌酸锶钡（SBN）晶体的热释电系数很大，但由于介电常数较高，所以其电压响应优值较低。通过改变原材料中锶和钡的比例，可以制成不同 x 组成的 $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ 晶体，使其具有不同的性能，式中 $x=0.25\sim0.75$。降低 x 值，对小面积传感器可以获得更好的性能，但降低 x 值后，居里温度也会下降。因此，铌酸锶钡的特性只适用于一定规格的探测器，且难以生长出高质量、大尺寸的晶体。

陶瓷类热释电材料也是近年来备受关注的一类热释电材料，对一般铁电陶瓷材料来说，在居里温度附近，其自发极化 P_s 随温度升高的变化是比较大的，因而具有较大的热释电效应。但是，由于介电常数同时上升也很快，因而，材料的热释电优值不大，比不上单晶材料TGS。但由于陶瓷材料的一些独特性能，如易于制造，成本低，强度高，材料稳定性好等，已用于探测红外辐射，遥测表面温度和热-电能量转换热机。红外辐射探测已应用于辐射计、红外光谱、红外激光探测器等。热释电陶瓷传感器已用于火灾报警、大气监测、人体物体感测等。

在陶瓷类材料中，锆钛酸铅锆（PZT）是铁电-铁电相变型陶瓷材料。许多热释电材料的热释电系数和介电常数的比值（P/ε）几乎呈正比关系，因此难以获得既有大的热释电系数，同时又有较小介电常数的热释电材料。例如，PZT陶瓷在居里温度附近，即铁电-顺电相界处其热释电效应较大，但介电常数也较大，所以在居里温度附近的结构相变中，dP/dE 急剧上升而导致介电常数突变，从而使热释电优值不高，也不稳定。以后发现 $PbZrO_3$、$PbTiO_3$ 固溶体系靠近 $PbZrO_3$ 一侧（Zr/Ti>65/15）的铁电-铁电相变材料，有下列优点：

1）铁电相转变为高温铁电相时，自发极化发生突变，ΔP 约为 $0.5\times10^{-2}C/m^2$，热释电系数达 $4.0\cdot10^{-2}C/(cm^2\cdot K)$。

2）常数在200~500之间，且相变前后变化不大。

3）前后为同一晶相（斜方相），自发极化方向不变，仅是数值有变化。

上述特点使之非常适合作热释电材料，但缺点是相变温度高于室温，且为一级相变，存在热滞。因此应把使用温度提高到相变温度（60~150℃)，而且 ΔT 一般要达到20℃左右，这就给一般的热释电探测器的实际使用带来困难。为此进行了改性研究，如添加含Pb的第三组元——$Pb(Nb_{1/2}Fe_{1/2})O_3$、$Pb(Ta_{1/2}Sc_{1/2})O_3$ 等，使相变温度降到室温附近，并以高价离子化合物（如 Nb_2O_5 等）掺入，以减少热滞。经过改性的PZT陶瓷，有了良好的热释电性能，目前已制成单个探测器和矩阵，在红外探测和热成像系统中得到应用。

铁酸铅陶瓷也是一种重要的热释电材料，$PbTiO_3$ 陶瓷的热释电系数大，近于 6×10^{-8}℃/$(cm^2\cdot K)$；介电常数低于其他铁电陶瓷，而且居里温度高（约490℃)，抗辐射性能好，在实际使用范围内（-20~60℃)，可使元件本身输出电压不变。作为探测器，无须保持恒温，这一点又比TGS简单方便。

用改性的 $PbTiO_3$ 陶瓷制成热释电探测器，其探测度已达到与TGS探测器同一数量级（在高频下稍差些）。目前已做成了人造卫星上的红外地平仪和热释电红外辐射温度计等。

透明铁电陶瓷（PLZT）是近年来极受重视的热释电材料。由于PLZT的居里温度高，热释电系数也很高，在常温下使用不退化，热电性能良好。例如PLZT 8/65/35材料的热释电系数为 $17\cdot10^{-8}/(cm^2\cdot K)$，而且随着La含量的增加，热释电系数上升。但其介电常数和介质损耗较大，这对热释电探测器的电压灵敏度有所不利。

聚偏二氟乙烯（PVFZ或PVDF）是一种塑料薄膜，外观类似于聚乙烯。由于它容易获得大的薄片，且又不需要切片、研磨、抛光等工艺，所以对于大面积的传感器件应用，它是廉价的主要候选材料。

主要热释电材料的性能如表14.4-8所示。

表14.4-8 热释电材料的性能

材料名称	分子式/缩写	热释电系数 $P/10^8C\cdot(cm^2\cdot K)^{-1}$	分电常数 ε	比热容 $c/J\cdot m^{-3}\cdot K^{-1}$	居里温度 T_c/℃
硫酸三甘肽	$(CH_2CH_2COO)_3H_2SO_4$/TGS	4.0	35	2.5	49
硫酸锂	$Li_2SO_4\cdot H_2O$/LSH	1.17	12.3	2.3	—
钽酸锂	$LiTaO_3$/LN	2.3	54	3.2	618
铌酸锂	$LiNbO_3$/LN	0.4	30	2.8	1 200
铌酸锶钡	$Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$/SBN	6.5	500	2.1	115
锗酸铅	Pb_5GeO_{11}	0.95	50	2.0	177
钛酸铅陶瓷	$PbTiO_3$	6.0	200	3.2	470
锆钛酸铅陶瓷	$PbTiZrO_3$/PZT	1.8~2.0	380~1 800	3.0	200~270
聚偏二氟乙稀	$-CF_2CF_2-/PVF_2$	0.24	11	0.33	120



6.3 热释电材料的应用

热释电效应的一个重要应用领域是制作热释电传感器，热释电传感器的突出优点是：①可在室温下工作，无需制冷，可与低温下高灵敏度的测辐射热计相媲美；②频率特性好，红外响应与波长无关，热释电传感器是在非平衡状态下工作的，热平衡时反而没有输出，因此，工作时辐照时间必须小于热平衡时间常数（一般为 0.1 ~ 1 s），即它的工作速度不受热平衡的限制，其频率的上限主要取决于其等效电容和后续电路；③输出阻抗是电容性的，直流阻抗极高；④体积小，重量轻，坚固且成本低廉。

热释电传感器通常由一块薄的热释电晶片做成，如图 14.4-26 所示，电极结构有面电极和边电极两种，电极面垂直于晶片的极化方向。对于面电极型传感器，人射辐射可直接由晶片吸收，探测器吸收辐射后，晶片的温度将发生变化，从而引起晶片极化状态的改变，这样就产生了正比于人射辐射功率的电输出信号。

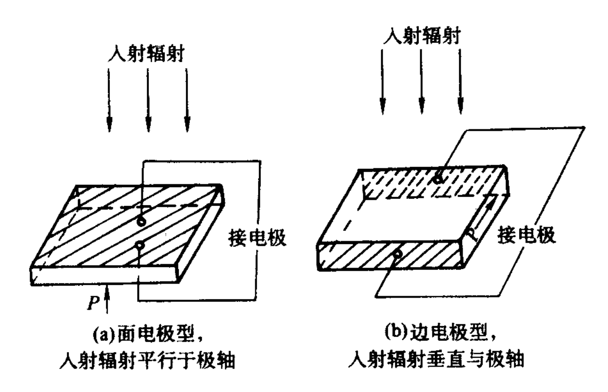


图 14.4-26 热释电传感器的电极结构

热释电传感器可探测 1 ~ 15 μm 的红外区域，广泛地应用于辐射温度测量、红外光谱测量、激光参数测量、非接触式温度测量、工业过程自动监控、安全警戒、红外摄像与空间技术等方面。单元传感器的应用包括入侵者报警、火警、气体分析、污染监控等。多元阵列则可用于热成像、红外光谱分析、激光束剖面分析等。

1) 入侵者报警　一个健康的人发射的红外辐射约为 100 W，人体自然温度所导致的峰值辐射波长约为 10 μm，用包含一个适当的光学系统在内的热释电传感器，就能探测到 100 m 处的人体，故热释电传感器是用于入侵者报警器的良好器件，也是热释电传感器的最大应用领域。当入侵者进入探测范围时，人射在视场内传感器上的红外辐射通量将产生变化，从而触发报警装置。为了提高报警系统的性能，用小平面反射镜把视场划分成若干个区域构成防范范围。如图 14.4-27 所示，由 5 个反射镜构成一个光学聚焦系统，传感器放置在焦点位置上，而对视场无影响。当入侵者在反射镜的视场范围内经过时，5 个独立的图像将会在传感器元件上聚焦，保证了报警系统的多路触发。

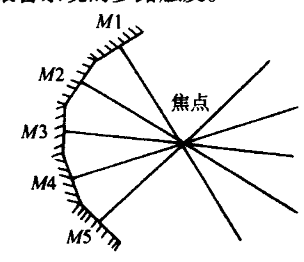


图 14.4-27 入侵报警器聚焦系统

2) 火灾报警　所有物体都会发射与其表面温度相对应的红外辐射。红外线的波长和强度等特性都与其温度有关，温度越高，所发射的红外线波长就越短，强度越强。例如，在 100℃ 左右时，在 6 ~ 8 μm 之间最强；500℃ 时，在 3 ~ 4 μm最强。因此，热释电传感器也适用于火灾报警系统中，而且不需要调制和集光装置。

探测火灾的工作波长要比入侵者报警的短，大约在 4.3 μm，这是热的 CO_2 的发射谱线，在设计光学系统时，要使用只能让 4.1 ~ 4.7 μm 的红外辐射通过的滤光片。为了提高火灾报警系统的可靠性，通常采用双色比较方法，利用第二光学通道对波长为 5 μm（或 3.8 μm）的辐射有响应，比较两路信号的相位和振幅，可以抑制背景干扰而得到真实的信号。这种火焰探测系统，不用光学增益就可监视 200 m^2 区域内的火情。

3) 非接触测温　当测量运动的物体或高温液体的温度时，如果用接触法测温可能会改变它的真实温度，因而就需要采用非接触测温。热释电探测器适用于 -60 ~ 1 000℃的温度范围的非接触测温。图 14.4-28 为非接触测温原理图。用热释电传感器制作辐射仪是十分简单的，在热释电传感器前放置一个斩波器和透镜或反射镜确定视场，将人射辐射加以调制，用数码管来显示测量温度。探测的信号 S 由下式给出

$$S = \beta\ (\varepsilon_2 T_1 - \varepsilon_1 T_1 4) \tag{14.4-18}$$

式中，ε_1 为斩波器簧片的发射率；T_1 为斩波器簧片的温度；ε_2 为目标的发射率；T_2 为目标的温度；β 为系数。

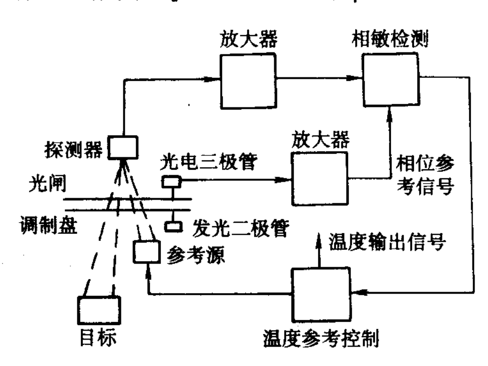


图 14.4-28 非接触测温原理

由于物体的辐射通量与该物体温度的四次方成正比，所以在电路上要用补偿方法使其线性化。

4) 激光探测　由于激光器的迅速发展，相应的探测器的需求日益增加，热释电传感器特别适用于探测用硅二极管不能检测的 CO_2 等长波长辐射的激光器。用于激光探测的热释电传感器要求要能够承受较大的功率（有些铁电材料会出现激光损伤）和快的响应速率。

5) 热成像　热成像能用于显示被测物体表面的温度分布，它是通过传感器接收物体表面发出的红外辐射，经过信号处理，将物体表面温度分布变换成黑白或彩色图像。热释电摄像管是热成像系统的核心部件，它是以热释电晶片作为靶面用于红外热成像的摄像器材，图 14.4-29 是热释电摄像管示意图。热释电摄像管具有许多明显的优点，如结构简单，不需要复杂的机械扫描装置；无需制冷，可在室温下工作；波长无选择性；不需要对景物扫描；价格低廉等。热释电摄像管的最佳水平解像度已达到 300 线，温度分辨率达 0.2℃，能与高性能的成像系统相媲美。作为 8 ~ 12 μm 波段的红外成像器材，热释电摄像管有广阔的应用前景。热成像技术已经在航空、遥感、无损探伤、临床医学，以及节能技术方面得到广泛应用。

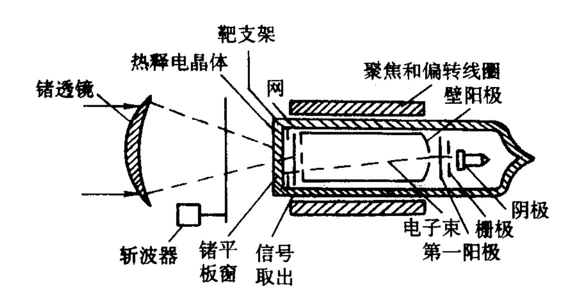


图 14.4-29　热释电摄像管示意图

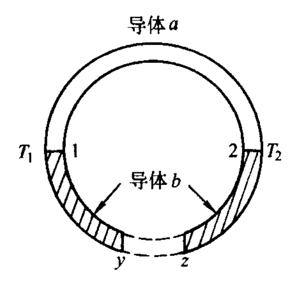


图 14.4-30　温差电效应示意图
1、2—接头

7　温差电材料

温差电材料是指具有温差电效应的一类材料，这类材料广泛应用于测温热电偶、温差发电和制冷器。

7.1　温差电效应

温差电效应是指三个与热电转换有关的基本效应，即塞贝克效应（Seebeck effect）、帕尔帖效应（Peltier effect）和汤姆逊效应（Thomson effect）。

塞贝克效应是一种热能转换为电能的现象。如图14.4-30所示，由两种不同的导体串联组成的回路，使两个接头 1 和 2 维持在不同的温度 T_1 和 T_2（$T_1 > T_2$），则导体 b 的开路位置 y 和 z 之间，将会有一个电位差出现，其数值为

$$V_{yz} = \alpha_{ab}(T_1 - T_2) \tag{14.4-19}$$

只要两接头间的温差 ΔT 不是很大，这个关系就是线性的，即 α_{ab} 为常数。该常数定义为两种导体的相对塞贝克系数，即

$$\alpha_{ab} = \frac{V_{yz}}{\Delta T}\ (\Delta T \to 0) \tag{14.4-20}$$

式中，塞贝克系数的单位是 V/K 或 μV/K。

式（14.4-20）中的电位差 V_{yz} 可正可负，这取决于温度梯度的方向和构成回路的两种导体的特性。因而塞贝克系数也有正负。通常规定：若电流在接头 1（热接头）处由导体 a 流入导体 b，其塞贝克系数 α_{ab} 就为正；而在同一接头处，若电流由导体 b 流入导体 a，则塞贝克系数 α_{ab} 就为负。显然塞贝克系数的数值及其正负将取决于所用导体 a 与 b 的温差电特性，而与温差梯度的大小和方向无关。

塞贝克系数通常也称为温差电动势率。它的微观物理本质可以通过温度梯度作用下导体内载流子分布变化加以说明。对于两端尚未建立起温差的孤立导体，其载流子在导体内为均匀分布。一旦温度梯度在导体内建立后，处于热端的载流子就具有较大的动能，趋于向冷端扩散并在冷端堆积，使得冷端的载流子数目多于热端。这种电荷的堆积将使导体内的电中性遭到破坏。另一方面，电荷在冷端的积累导致在导体内建立一个自建电场，以阻止热端载流子向冷端的进一步扩散。这样当导体达到平衡时，导体内无净电荷的定向移动，此时在导体两端形成的电势差就是塞贝克电动势。进一步，若将两种导体按图14.4-30所示的方式连接在一起，从 y、z 两点测得的电压就是该系统中两种导体塞贝克电动势的叠加，即相对塞贝克电动势。

与塞贝克效应相反的现象是帕尔帖效应。若在图14.4-30中的 y、z 两端施加一个电动势，在 a 和 b 两种导体构成的回路中将会有电流 I 流过，同时还将伴随着在两导体的其中一个接头处出现吸热，而在另一个接头处发生放热的现象。假设接头处的吸热（或放热）速率为 q，实验发现，该吸（或放）热速率 q 与回路中的电流 I 成正比

$$q = \pi_{ab} I \tag{14.4-21}$$

式中的 π_{ab} 为比例常数，定义为珀尔贴系数，即

$$\pi_{ab} = q/I \tag{14.4-22}$$

显然，帕尔帖系数的物理意义是单位时间内单位电流在接头处所引起的吸（或放）热量。帕尔帖系数的单位是 W/A，因而也可以用电压的单位 V 表示。此外，规定电流在接头 l 处由导体 a 流入导体 b 时，接头 1 从外界吸热（接头 2 对外界放热），则珀尔帖系数为正，反之为负。帕尔帖效应起源于载流子在构成回路的两种导体中的势能差异。当载流子从一种导体通过接头处进入到另一种导体时，需要在接头附近与晶格（热振动）发生能量交换，以达到新的平衡。

上述两个效应的发现都涉及由两种不同导体组成的回路。然而。汤姆逊效应则是存在于单一均匀导体中的热电转换现象。假设流过一个均匀导体的电流为 I，施加于电流方向上的温差为 $\Delta T = T_1 - T_2$，则在这段导体上的吸（或放）热速率为

$$q = \beta I \Delta T \tag{14.4-23}$$

式中，β 为比例常数，定义为汤姆逊系数，即

$$\beta = q/(I\Delta T) \tag{14.4-24}$$

汤姆逊系数的单位与塞贝克系数相同，也是 V/K。当电流方向与温度梯度方向一致时，若导体吸热，则汤姆逊系数为正，反之为负。汤姆逊效应的起因与帕尔帖效应非常类似，不同之处在于：在帕尔帖效应中，载流子的势能差异是构成回路的两导体中载流子势能不同所致；而在汤姆逊效应中，载流子的能量差异是由温度梯度所引起的。汤姆逊系数是汤姆逊在研究塞贝克系数与帕尔帖系数之间的相互关系时，首先从理论上发现的。他所导出的三个温差电系数之间的关系为

$$\alpha_{ab} = \pi_{ab}/T \tag{14.4-25}$$

或

$$\frac{d\alpha_{ab}}{dT} = \frac{\beta_a - \beta_b}{T} \tag{14.4-26}$$

以上两式称为开尔文关系式。

上述两个关系式对温差电研究具有重要意义。首先，等式（14.4-25）给出了塞贝克系数与帕尔帖系数之间的相互关系。这使得人们可以通过实验，较为容易地测量出塞贝克系数，进而获得从实验上难以准确测量的帕尔帖系数。其次，由式（14.4-26）可以进一步导出关系式

$$\alpha_a = \int_0^T \frac{\beta_a}{T} dT \tag{14.4-27}$$

$$\alpha_b = \int_0^T \frac{\beta_b}{T} dT \tag{14.4-28}$$

将式（14.4-27）和式（14.4-28）与式（14.4-20）比较可以看出，后者所得出的关于塞贝克系数的定义，实际上是两种不同材料的相对值，称之为相对塞贝克系数；而式（14.4-27）和式（14.4-28）则只分别与一种材料的性质有关，即定义了一种材料的塞贝克系数，称之为绝对塞贝克系数。此外，上述关系还表明，两种导体的相对塞贝克系数可以表示为两种导体各自的绝对塞贝克系数之差。这样，如果

构成图 14.4-30 所示的导体回路中的其中一种导体的塞贝克系数是已知的，那么另一种材料的绝对塞贝克系数就可以通过测量该回路的塞贝克系数而求得。显然，由等式（14.4-25）可知，帕尔帖系数也存在有相似的关系和结论。

这三种热电效应的特点列于表 14.4-9。

表 14.4-9　三种热电效应的比较

效应		材料	加温情况	外电源	所呈现的效应
塞贝克	金属	两种不同金属	两种不同的金属环，两端保持不同温度	无	接触端产生热电动势
	半导体	两种半导体	两端保持不同温度	无	两端间产生热电动势
帕尔贴	金属	两种不同金属	整体为某温度	加	接触处产生焦耳热以外的吸、发热
	半导体	金属与半导体	整体为某温度	加	接触处产生焦耳热以外的吸、发热
汤姆逊	金属	两条相同金属丝	两条金属丝各保持不同温度	加	温度转折处吸热或发热
	半导体	同种半导体	两端保持在不同温度下	加	整体发热（温度升高）或冷却

最后需要指出，温差电效应虽然表现在接头界面处，但其过程贯穿于整个导体内。因此，温差电效应不是界面效应，而是体效应。以塞贝克效应为例，导体两端面上产生的电势差是导体的载流子在温度梯度和自建电场共同作用下，偏离电中性均匀分布的结果，其数值的大小涉及导体内所有电荷的整体分布情况。然而，接触电势则仅与界面附近的电荷分布有关。又如，对于帕尔帖效应，接头处的吸（放）热现象，只有当其载流子在一个接头附近与晶格作用获得能量，并沿导体运动到另一个接头附近再与晶格相互作用释放出能量，才能得以实现。显然，假设将该载流子限制在一个接头附近，那么不管它怎样与晶格发生相互作用，引起能量的吸收与释放，但在接头处最终所导致的能量改变将为零，因此不能在该接头处产生吸热或放热现象。吸热或放热现象的产生，必须涉及到载流子从一个接头运动到另一个接头，即体过程，而非界面效应。

7.2　温差电材料

合金热电材料是最重要的温差电材料之一。它应用最广泛的方面是测量温度，这时材料均被制成热电偶。不同金属的组合，适用于不同的温度范围，尽管具有温差电效应的材料很多，但到目前为止，被国际电工委员会纳入 IEC 标准的热电偶材料有 8 种，即 B、R、S、K、E、J、T、N。表 14.4-10 列出这 8 种及我国常用的热电偶材料。

热电偶应用最多的是其中的 4 种型号：S、K、T、E，它们的主要特性如下。

1）铂铑-铂热电偶（S 型）　正极为 90%铂与 10%铑的合金，负极为纯铂，可测量温度为 1 600℃，长时间稳定工作温度为 1 300℃以下。一般用于较精密的测温或作标准热电偶。可以在氧化气氛中使用，稳定性好，但不适合在还原气氛中使用。

2）镍铬-镍铝热电偶（K 型）　正极为 90%镍、9%～10%铬、0.4%硅合金，负极为 94%镍、2.5%～3%锰、2%铝、1%硅。在非贵金属热电偶中，它是最稳定的。可短时工作到 1 200℃，长期工作只能在 1 000℃以下应用。输出的热电动势要比 S 型大 4～5 倍。

3）铜-康铜热电偶（T 型）　正极为纯铜，负极为 60%铜与 40%镍的合金，也称康铜。最高温度不超过 400℃，一般在 -200～300℃之间使用。在低温下有好的稳定性。

4）镍铬-考铜热电偶（E 型）：正极是 90%镍、9%～10%铬、0.4 %硅合金，负极为 43%～44%镍、56%～57%铜的合金，称考铜，最高温度是 700℃，一般工作在 600℃以下，适于还原或中性介质中使用。在标准分度热电偶中，它的热电动势最大，即输出灵敏度高，分度曲线为线性的，测量精度也较高。

另一类研究较多的合金热电材料是碲化铋（Bi_2Te）、硒化铋（Bi_2Se_3）和碲化锑（Sb_2Te_3），它们在制冷和低温温差发电方面的应用引人注目。尽管其效率低，但体积小，结构简单，适用于小型设备。

表 14.4-10　常用的热电偶材料

热电偶	分度号	正极代号	名义成分①/%	负极代号	名义成分①/%	使用最高温区		分度表温区/℃	标准号
						长期	短期		
铂铑 30-铂铑	B	BP	Pt30Rh	BN	Pt6Rh	1 600	1 800	0～1 820	GB2902-82
铂铑 15-铂	R	RP	Pt13Rh	RN	100Pt	1 400	1 600	-50～1 769	GB1598-86
铂铑 10-铂	S	SP	Pt10Rh	SN	100Pt	1 300	1 600	-50～1 769	GB3772-83
镍铬-镍硅	K	KP	Ni10Cr	KN	Ni3Si	1 200	1 300	-270～1 373	GB2614-85
镍铬-康铜	E	EP	Ni10Cr	EN	Cu45Ni	750	900	-270～1 000	GB4993-85
铁-康铜	J	JP	100Fe	JN	Cu45Ni	600	750	-210～1 200	GB4994-85
铜-康铜	T	TP	100Cu	TN	Cu45Ni	350	400	-270～400	GB2903-82
镍铬硅-镍硅	N	NP	Ni14.5Cr 1.5Si	NN	Ni4.5Si	1 200	1 300	-270～1 300	ZB05004-88
镍铬-金铁	NiCr-AuFe	Ni10Cr	Ni10Cr	AuFe	Au0.07Fe	0	—	-273.5～0	GB2904-82
铜-金铁	Cu-AuFe	Cu	100Cu	AuFe	Au0.07Fe	0	—	-270～0	GB2904-82
钨铼 3-钨铼 25	WRe3-WRe25	WRe3	W3Re	WRe25	W25Re	2 300	—	0～2 315	ZB05003-88
钨铼 5-钨铼 26	WRe5-WRe26	WRe5	W5Re	WRe26	W26Re	2 300	—	0～2 315	ZB05003-88

①均为质量分数。



利用图 14.4-30 可以清楚地描述温差电效应及其现象。图 14.4-30 实际上也是一个最简单、最基本的温差电器件。然而，一个更接近实际器件的结构如图 14.4-31 所示。它通常是由 N、P 两种类型不同的半导体温差电材料经电导率较高的导流片串联而构成。若将器件按图中位置“1”的方式连接，它就工作于帕尔帖方式。当电流流过回路时，将在接头 A 处发生吸热，而在接头 B 处放热，其作用就是一个制冷器。若将器件按图中位置“2”的方式连接，并同时在 A、B 两端建立一个温差（$T_1 > T_2$），根据塞贝克效应，在负载 R_L 两端就会出现一个电势差，其作用就是一个温差发电器。

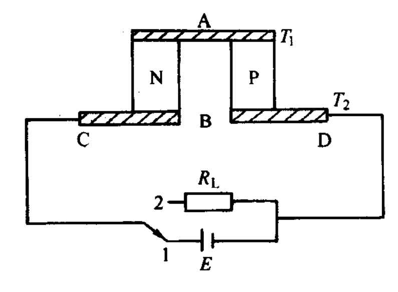


图 14.4-31 温差电器件简单模型

编写：赵高扬（西安理工大学）



第5章　磁敏感材料

信息产业、工业自动化、交通运输、电力电子技术、办公自动化、家用电器、医疗器械等的飞速发展和计算机的运用与普及，需要各种类型的磁敏感元件（材料）。直接利用磁性的敏感元件只限于磁场敏感元件，但是如果利用不同物质的磁性的磁体组合或磁性与其他物质的相互作用（磁效应），则可制成与广泛的物理刺激相对应的敏感元件。磁敏感元件的原型是采用磁针旋转的方位计，又称指南针。它还被用于现在的转矩计，所用的材料多数为铁氧体。作为磁元件用得最多的是电磁感应型敏感元件，其应用范围极广，从有否磁场的简单判定到（像）磁记录用的高精度磁场检测，所用的材料为各种类型的磁性材料。

制造磁阻型磁敏感元件的材料主要是半导体、此外，Fe-Ni、Co-Ni合金在低磁场中的电阻变化率也很高，也可用来制造磁敏元件。除了磁阻型磁敏元件，还有利用磁化曲线的非线性特征的磁通量闸门型磁场敏感元件，利用法拉第效应的磁光敏感元件（磁盘）等。本章主要介绍磁场基本量、半导体磁敏感元件的材料和各类磁性材料及其应用。

1　磁学基本量与磁性分类

1.1　磁学基本量

设磁场在真空中的磁感应强度为 B_0，则磁场强度 H 与 B_0 的关系是

$$B_0 = \mu_0 H \tag{14.5-1}$$

式中，$\mu_0 = 4\pi\times10^{-7}\,\mathrm{H/m}$，称为真空磁导率。将材料放入磁场强度为 H 的自由空间，材料中的磁感应强度为

$$B = \mu H \tag{14.5-2}$$

式中，μ 为材料的绝对磁导率。式（14.5-2）还可以写成如下形式

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 (H + M) \tag{14.5-3}$$

式中，M 为材料的磁化强度。

任何材料在外磁场作用下都会或大或小地显示出磁性，这种现象称为材料被磁化。由式（14.5-2）可看出，材料内部的磁感应强度 B 可看成是由两部分的场叠加而成：一部分是材料对自由空间磁场的反应 $\mu_0 H$；另一部分是材料对磁化引起的附加磁场的反应 $\mu_0 M$。

从宏观来看，物体在磁场中被磁化的程度与磁场强度有关，其公式为

$$M = \chi H \tag{14.5-4}$$

式中，χ 称为单位体积磁化率。根据 M 与 H 的方向，χ 可取正（当 M 与 H 同向），也可取负（当 M 和 H 反向），这与物质的磁性本质有关。

相对磁导率为

$$\mu_r = \mu / \mu_0 \tag{14.5-5}$$

由式（14.5-3）和式（14.5-4）还可导出

$$\mu_r = 1 + \chi \tag{14.5-6}$$

这三个磁性参量 μ_r、μ、χ 实质上是描写同一客观现象，已知其中一个，就可以确定其他两个。

1.2　物质的磁性分类

根据磁化率的大小，可以把物质大致分为抗磁、顺磁、铁磁、亚铁磁和反铁磁五类。按各类磁体磁化强度 M 与磁场强度 H 的关系，可做出它们的磁化曲线，如图14.5-1所示。

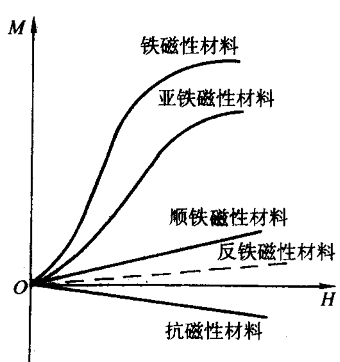


图14.5-1　五类磁体的磁化曲线示意图

1）抗磁体　磁化率 χ 为甚小的负数，其绝对值大约在 10^{-6} 数量级。这种材料在磁场中受微弱斥力。金属中约有一半简单金属是抗磁体。根据 χ 与温度的关系，抗磁体又可分为：①“经典”抗磁体，它的 χ 不随温度变化，如铜、银、金、汞、锌等。②反常抗磁体，它的 χ 随温度变化，且其大小是前者的10～100倍，如铋、镓、锑、锡、铟、铜-锆合金中的 γ 相等。

2）顺磁体　磁化率 χ 为正值，大约为 $10^{-3}\sim10^{-6}$。这种材料在磁场中受微弱吸力。还可以根据 χ 与温度的关系将顺磁体分为：①正常顺磁体，其 χ 随温度变化符合 $\chi\propto 1/T$ 关系（T 为温度）。金属铂、钯、奥氏体不锈钢、稀土金属等属于此类。②χ 与温度无关的顺磁体，例如锂、钠、钾、铷等金属。

3）铁磁体　在较弱的磁场作用下，就能产生很大的磁化强度。χ 是很大的正数，且与外磁场呈非线性关系变化。在这类材料中，铁、钴、镍等最为典型。铁磁体在温度高于某临界温度后变成顺磁体。此临界温度称为居里温度或居里点，常用 T_c 表示。铁磁体是要重点介绍的磁性物质。

4）亚铁磁体　这类磁体有些像铁磁体，但 χ 值没有铁磁体那样大。通常所说的磁铁矿（Fe_3O_4）、铁氧体等属于亚铁磁体。

5）反铁磁体　这类磁体的 χ 是小的正数，在温度低于某温度时，它的磁化率同磁场的取向有关；高于这个温度，其行为像顺磁体。具体材料有 α-Mn、铬，还有如氧化镍、氧化锰等。

2　半导体磁性敏感材料

半导体磁性敏感元件主要分为磁阻效应型和霍尔效应型两类。这两类都是利用了磁场的罗伦茨力对电子或空穴的作用。作为半导体，若优先考虑灵敏度，则选择电子迁移率大的 InSb 和 InAs；若要求具有信号处理功能而做成集成电路时，则倾向于选用 Si。下面将介绍这两类元件。

2.1　磁阻效应敏感元件

磁阻元件是利用半导体在磁场作用下电阻增加的磁阻效应做成的敏感元件。一般磁元件有两个端子，在磁元件中半

导体电阻率增减的同时还伴有电流分布随磁场而变、电流路径变长、电阻增加的形状效应。在电阻率增加效应中，当磁场强度 B 不很大时，电阻率的增加率为

$$\Delta\rho/\rho = (\mu B)^2 \qquad (14.5\text{-}7)$$

而敏感元件的输入电阻 R_B 可由下式求出

$$R_B = U/I = R_0\ (\rho/\rho_0)\ g_M \qquad (14.5\text{-}8)$$

式中，U 为输入电压；I 为输入电流；R_0 和 ρ_0 分别为没有磁场作用时的输入电阻和电阻率；g_M 为由形状效应引起的电阻增加率。为使 g_M 大要使元件短而宽，而为使输出信号大，则希望 R_B 大，且容易与后续电路匹配。

作为磁阻元件材料，正如式（14.5-7）表明的那样，电阻率的增加率正比于迁移率的二次方，所以绝对条件是迁移率的大小。因此，专选用电子迁移率大的 InSb 。而为了形成有效的元件结构，再熔解中混入 Ni，并使之析出具有方向性的针状 NiSb，在与电流成直角的方向上带来与埋入很多金属边界相同的效应，从而得到电阻变化大的元件。

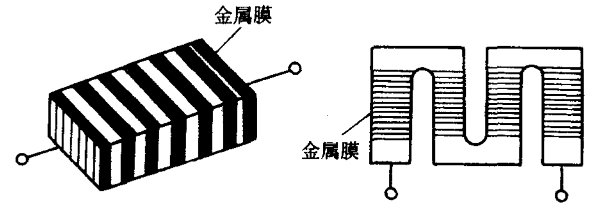


图 14.5-2　磁敏电阻

磁敏电阻（图 14.5-2）元件主要应用于检测磁场，制作无接触电位器、磁卡识别传感器、无接触开关等。

在磁场中移动磁阻效应显著的半导体元件，利用它的电阻变化，即可测量磁场的分布。

普通电位器由于使用接触电刷，存在着短路以及由于磨削粉末和外来物质，会影响接触的可靠性及使用的寿命。基于磁阻效应的磁敏电位器是通过改变磁场强度来改变电阻值的电位器，它主要由两部分组成：一部分是磁敏电阻体；另一部分是可移动或可变的磁场。磁敏电阻的阻值随着穿过它的磁通密度的增大而增大，一般的磁敏电位器是由两个磁敏电阻串联组成，永久磁铁沿着磁敏电阻移动，改变了两个磁敏电阻的阻值比，当输入端加固定电压时，随着磁铁位置的的改变，可得到不同的输出电压，起到电位器的作用。由于两个磁敏电阻中一个电阻增大，另一个减小，因此总阻值不变，磁敏电位器要使每个电阻从总电阻的 10% 变到 90%，为了增大阻值和提高灵敏度，可将许多磁敏电阻元件串联起来，排成一定形状，如圆弧形或环形。

利用磁阻元件还可以检测出齿轮凸凹所产生的磁场变化，从而测出齿轮的转速。目前磁阻效应已应用在各类传感器中，如位移传感器、转速传感器、位置传感器、速度传感器等。

2.2　霍尔效应型敏感元件

这种敏感元件是利用霍尔效应将磁场强度变为电压的敏感元件，其特点是输出信号电压（霍尔电压）与磁场成正比，并可判定磁场的极性。霍尔电压 U_H 与磁通密度 B、控制电流 I_c、霍尔系数 R_H、元件厚度 d 和形状效应系数 f_H 的关系式表示

$$U_H = (R_H/d)\ f_H I_C B \qquad (14.5\text{-}9)$$

$$R_H \approx 1/ne\ (\text{n 型半导体的情况}) \qquad (14.5\text{-}10)$$

$$\sigma\ (\text{电导率}) \approx ne\mu_e \qquad (14.5\text{-}11)$$

式中，μ_e 为电子迁移率。形状效应系数 f_H 是因为实际上端子电极受到影响而引入的修正系数。由式（14.5-9）看出，V_H 正比于磁场强度 B 和电流 I_C，而与厚度成反比，所以希望制成薄膜形状。R_H 与材料有关，是物质固有的常数，从而必须选择对于载流子的种类、浓度、迁移率适当的半导体。虽然迁移率大好，但必须综合考虑温度特性、强度、加工性等，这随用途而异。作为典型的磁敏材料，只有具有低载流子浓度（高电阻率）和高载流子迁移率的半导体材料是制作霍尔传感器最合适的材料。表 14.5-1 总结了制作霍尔器件的主要半导体材料的主要物理性能。

表 14.5-1　霍尔器件半导体材料的材料参数（300 K）

材料	E_g/eV	μ_n/m²·V⁻¹·s⁻¹	μ_p/m²·V⁻¹·s⁻¹	ρ/Ω·cm	$-R_H$/cm³·C⁻¹	n/cm⁻³	$\mu_H\rho^{1/2}$	α（RT）/K⁻¹	导电类型
Ge	0.67	0.39	0.19	45	9×10^4	2.4×10^{13}			内禀
Si	1.12	0.14	0.005	2.3×10^5	4×10^8	1.5×10^{10}		$+5\times10^{-3}$	内禀
Si	1.12	0.13		2	2.5×10^3	2.5×10^{15}	1 840		N 型
GaAs	1.42	0.85	0.045	7.8×10^7	6×10^{11}	9.2×10^6		$+8\times10^{-4}$	内禀
GaAs	1.42	0.64		0.32	2.1×10^3	3×10^{15}	3 680		N 型
InAs	0.36	2.5	0.046	0.08	2.1×10^3	3×10^{16}		$+1\times10^{-3}$	内禀
InAs		2.2		0.006	125	5×10^{16}	1 700		N 型
InSb	0.17	7.5	0.075	0.005	380	2×10^{16}		-2×10^{-2}	内禀
InSb		5.5		0.001 3	70	9×10^{16}	1 990		N 型

注：E_g 是禁带宽度；μ_n、μ_p 和 μ_H 分别是电子、空穴和霍尔迁移率；ρ 是电阻率；R_H 是霍尔系数；n 是载流子浓度；α 是温度系数。

从上表可以看出，电子的迁移率 μ_n 远大于空穴的迁移率 μ_p，这就是在霍尔器件中大多采用 n 型半导体的原因。

目前，在所有半导体材料中，InSb 的 μ_n 值和 $\mu_n\rho^{1/2}$ 的值为最大，这里需要说明的是：霍尔器件磁灵敏度仅仅取决于 $\mu_n\rho^{1/2}$。另外，人们对 InSb 的低温特性也特别感兴趣，因为在温度为 77 K 时，其电子迁移率竟达 40 m²·V⁻¹·s⁻¹ 以上。用 InSb 材料制成的霍尔传感器不但霍尔电压大，而且输出效率也大。例如在 $B = 0.2$T 时，通过计算可知，其最大效率为 9%，比锗大 300 倍，比 InAs 大 6 倍。然而，InSb 的禁带宽度小，易于本征激发，温度性能比不上 Ge、InAs、InAsP 和 GaAs。

锗材料的 μ_n 值不大，但由于它的 $\mu_n\rho^{1/2}$ 值较大，因此也是一种常用的材料。硅材料的 μ_n 值更小，而且它的 $\mu_n\rho^{1/2}$ 值也小，所以硅不是制造霍尔器件的理想材料，但是它的禁带宽度大，使用温度高。GaAs 的电子迁移率大，而且它的禁带宽度也大，所以，GaAs 霍尔器件不但灵敏度高，而且温度特性也非常好。

一些非电量如压力、力、振动、加速度等，只要可以将该物理量的变化转为弹性元件线位移（或角位移）变化，则可以利用霍尔元件将位移变化转化为霍尔电动势变化。例如

霍尔压力传感器。如图 14.5-3 所示，它由弹性元件（波登管或膜盒或弹簧管）和霍尔元件组成，弹性元件的一端固定，另一端为自由端并安装霍尔元件，当输入压力增加时，波登管伸长，使霍尔元件在恒定梯度磁场中产生相应的位移，输出与压力成正比的霍尔电动势。

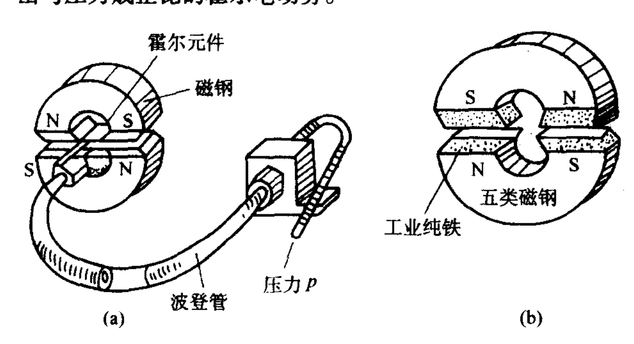


图 14.5-3 霍尔压力传感器结构原理图

3 铁磁性和亚铁磁性材料的特性

3.1 磁化曲线

铁磁性物质的磁化曲线（M-H 或 B-H）是非线性的。如图 14.5-4 中 OKB 曲线所示：随磁化场的增加，磁化强度 M 或磁感强度 B 开始时增加较缓慢，然后迅速地增加，再转而缓慢地增加，最后磁化至饱和。M_s 称为磁化饱和强度，B_s 称为饱和磁感应强度。磁化至饱和后，磁化强度不再随外磁场的增加而增加。

在磁化曲线上任何点 B 和相应的 H 的比值称为磁导率。在磁化曲线上，一些特殊点的磁导率有特殊名称。

1）起始磁导率 μ_i（或 μ_a） 其定义为

$$\mu_i = \lim_{\Delta H \to 0} \frac{\Delta B}{\Delta H} \tag{14.5-12}$$

它相当于磁化曲线起始部分的斜率。技术上规定在 0.1～0.001T 磁场的磁导率为起始磁导率，它是软磁材料的重要技术参量。

2）最大磁导率 μ_m 它是磁化曲线拐点 K 处的斜率（见图 14.5-4）。它也是软磁材料的重要技术参量。

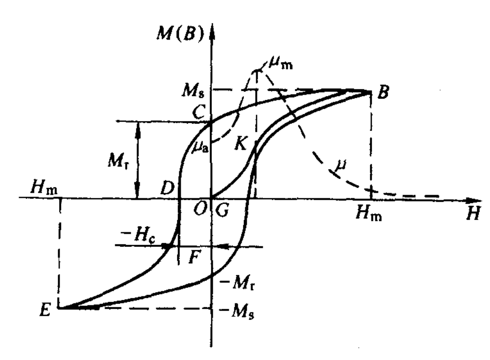


图 14.5-4 铁磁体的磁化曲线和磁滞回线

3.2 磁滞回线

将一个试样磁化至饱和，然后慢慢地减少 H，则 M 也将减小，这个过程叫退磁。但 M 并不按照磁化曲线反方向进行，而是按另一条曲线改变，如图 14.5-4 中的 BC 段所示。当 H 减小到零时，$M = M_r$（或 $B_r = 4\pi M_r$），M_r、B_r 分别为剩余磁化强度和磁感强度（简称剩磁）。如要使 $M = 0$（或 $B = 0$），则必须加上一个反向磁场 H_c，称为矫顽力。通常把曲线上的 CD 段称为退磁曲线。从这里可以看出，退磁过程中 M 的变化落后于 H 的变化，这种现象称为磁滞现象。

当反向 H 继续增加时，最后又可以达到反向饱和，即可达到图 14.5-4 中的 E 点。如再沿正方向增加 H，则又得到另一半曲线 $EFGB$。从图上可以看出，当 H 从 $+H_m$ 变到 $-H_m$ 再变到 $+H_m$，试样的磁化曲线形成一个封闭曲线，称为磁滞回线。

磁滞回线所包围的面积表征磁化一周时所消耗的功，称为磁滞损耗 Q。其大小为

$$Q = \oint H \mathrm{d}B \tag{14.5-13}$$

3.3 磁晶各向异性和各向异性能

在单晶体的不同晶向上，磁性能是不同的，称为磁性各向异性。为了使铁磁体磁化，要消耗一定的能量，它在数值上等于图 14.5-5 中阴影部分的面积，称为磁化功。对于铁单晶体沿立方体棱边方向的磁化功最小，而沿空间对角线方向磁化功最大。因此，铁的［100］方向为易磁化方向，而［111］方向为难磁化方向。镍单晶体与铁正好相反，它是面心立方结构，易磁化方向为［111］。钴是六角晶体，易磁化方向是［0001］方向，即与六边形柱体轴的方向重合。

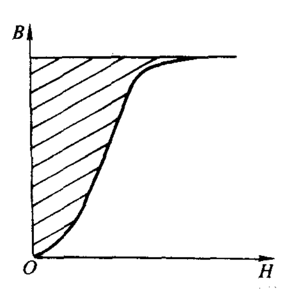


图 14.5-5 磁化功示意图

3.4 铁磁体的形状各向异性及退磁能

铁磁体在磁场中的能量为静磁能。它包括铁磁体与外磁场的相互作用能和铁磁体在自身退磁场中的能量。后一种静磁能常称为退磁能。

非取向的多晶体并不显示磁的各向异性，把它做成球形则是各向同性的。实际应用的铁磁体一般都不是球形的，而是棒状的、片状的或其他形状的。形状对磁性有重要影响。一个如图 14.5-6a 所示的长片状试样沿不同方向测得的磁化曲线是不同的，如图 14.5-6b 所示。这种现象称为形状各向异性。

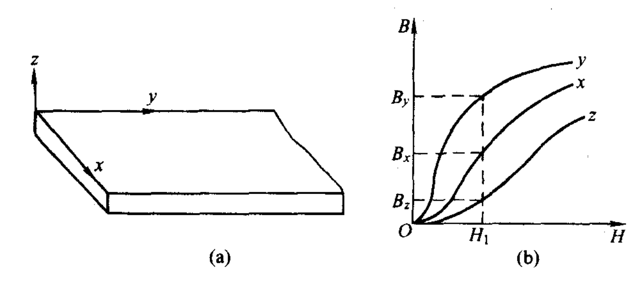
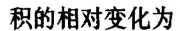


图 14.5-6 铁磁体的形状各异性

铁磁体的形状各向异性是由退磁场引起的。当铁磁体表面出现磁极后，除在铁磁体周围空间产生磁场外，在铁磁体的内部也产生磁场。这一磁场与铁磁体的磁化强度方向相反，它起到退磁的作用，因此称为退磁场。





3.5 磁致伸缩

铁磁体在磁场中磁化后，其形状和尺寸都会发生变化，这种现象称为磁致伸缩。

设铁磁体原来的尺寸为 l_0，放在磁场中磁化时，其尺寸变为 l，长度的相对变化为

$$\lambda=\frac{l-l_0}{l} \tag{14.5-14}$$

式中，λ 称为线磁致伸缩系数。$\lambda>0$ 表示沿磁场方向的尺寸伸长，称为正磁致伸缩；$\lambda<0$ 表示沿磁场方向的尺寸缩短，称为负磁致伸缩。所有铁磁体均有磁致伸缩的特性，但不同的铁磁体其磁致伸缩系数不同，一般在 10^{-6} ~ 10^{-3} 之间。当 $H=H_s$ 时，磁化强度达到饱和值 M_s，此时 $\lambda=\lambda_s$，称为饱和磁致伸缩系数。对于一定的材料，λ_s 是个常数。

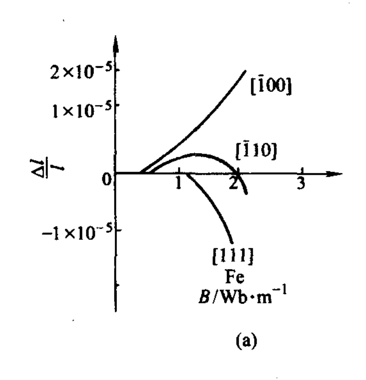
如果铁磁体原来的体积为 V_0，磁化后体积变为 V，体积的相对变化为

$$W=(V-V_0)/V_0 \tag{14.5-15}$$

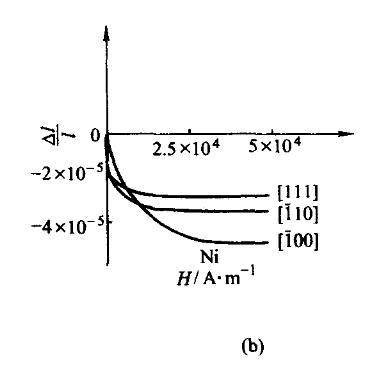
式中，W 称为体积磁致伸缩系数。除因瓦合金具有较大的体积磁致伸缩系数外，其他的铁磁体的体积磁致伸缩系数都十分小，其数量级约为 10^{-8} ~ 10^{-10}。在一般的铁磁体中，仅在自发磁化或顺磁化过程（即 M_s 变化时）才有体积磁致伸缩现象发生。当磁化场小于饱和磁化场 H_s 时，只有线磁致伸缩，而体积磁致伸缩十分小。因此对于正磁致伸缩的材料，当它的纵向伸长时，横向要缩短。计算多晶体与磁化方向成 θ 角的磁致伸缩系数公式为

$$\lambda_\theta=\frac{3}{2}\lambda_s\left(\cos^2\theta-\frac{1}{3}\right) \tag{14.5-16}$$

单晶体的磁致伸缩也具有各向异性，图 14.5-7 所示为铁、镍单晶体沿不同晶向的线磁致伸缩系数。



(a)



(b)

图 14.5-7 铁、镍单晶体不同晶向的磁致伸缩系数

4 磁性材料

如果利用不同物质的磁性的磁体组合或磁性与其它物质的相互作用（磁效应），则可制成与广泛的物理刺激相对应的敏感元件。例如，磁场与材料之间有较弱的作用力，虽然这种作用力很小，但是它足可以使气体分子移动，利用这种力可以制成氧压力传感器。氧气（还有 NO_2、NO 和 ClO_2）都是顺磁体，而氮气是抗磁体。因而可以通过测定氧气在磁场作用下产生的压力，测定氧气浓度，该压力与氧气浓度呈线性关系。下面主要介绍各种磁性材料。

4.1 软磁性材料

软磁性材料主要是指那些容易反复磁化，在外磁场取掉后容易退磁的材料。它的特点是矫顽力 H_c 低（低于 10^{-2} A/m），相对导磁系数 μ_r 大（一般在 10^3 ~ 10^5 之间），每周期磁滞损耗小。由于磁导率高，软磁体在外磁场发生微小变化时，其内磁场会发生很大变化。

典型的软磁材料有以下几种。

1）纯铁和硅钢片　铁是最早应用的一种经典的软磁材料。常用降低含碳量的方法来降低铁的矫顽力。另外，在铁中加 Si 或将铁在氢中脱碳也可以降低其矫顽力，而且较为经济。加 Si 还可提高其电阻率，以降低涡流损耗和磁滞损耗。

几种常用的钢铁类软磁材料的基本特性如表 14.5-2 所示。

2）铁镍合金　铁镍合金的软磁性能比电工钢要优越得多。在弱磁场中，铁镍合金具有高磁导率、低饱和磁感应强度，很低的矫顽力和低损耗，而且加工成型性能也较好。坡莫合金（79%Ni，21%Fe）是最典型的例子，其基本特性也已列于表 14.5-2 中。

表 14.5-2 几种典型的软磁金属材料

名　称	成分/%	相对磁导率		矫顽力 /A·m⁻¹	剩磁 B_r/T	最大磁感应强度/T	电阻率 /μΩ·cm
		初始	最大				
工业纯铁	99.8Fe	150	5 000	80	0.77	2.14	10
低碳钢	99.5Fe	200	4 000	100	0.77	2.14	112
硅钢（无织构）	3Si 余 Fe	270	8 000	60	0.77	2.01	47
硅钢（织构）	3Si 余 Fe	1 400	50 000	7	1.20	2.01	50
4750 合金	48Ni 余 Fe	11 000	80 000	2	1.2	1.55	48
4-79 坡莫合金	4Mo79Ni	40 000	200 000	1	1.2	0.80	58
含钼超导磁率合金	5Mo80Ni 余 Fe	80 000	450 000	0.4	1.20	0.78	65
帕门杜尔铁钴合金	2V49Co 余 Fe	800	8 000	160	1.20	2.30	40
帕门杜尔软磁合金	2V49Co 余 Fe	800	100 000	16	2.00	2.30	26

3）非晶态合金　非晶态合金软磁材料是新型的软磁材料，其电阻率较高，交流损耗很小，制造工艺简单，成本也低，还具有高强度、耐腐蚀等优点。几种典型的非晶态软磁合金材料如表 14.5-3 所示。

表 14.5-3　几种典型的非晶态软磁材料

合金	B_s/T	H_c/A·m^{-1}	λ/10^{-6}	ρ/μΩ·cm	T_c/℃	芯损	
						60 Hz，1.4 T	20 kHz，0.2 T
铁基							
$Fe_{81}B_{13.5}C_2$	1.61	3.2	30	130	370	0.3	300
$Fe_{78}B_{13}Si_9$	1.56	2.4	27	130	415	0.23	
$Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$	1.80	4.0	35	130	415	0.55	
$Fe_{79}B_{16}Si_3$	1.58	8.0	27	125	405	1.2	58
Fe-Ni 基							
$Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$	0.88	1.2	12	160	353		200
Co 基							
$Co_{67}Ni_3Fe_4Mo_2B_{12}Si_{12}$	0.72	0.4	0.5	135	340		43

4）新型纳米软磁合金　某些磁性合金材料，如 Fe-Cu-Nb-Si-B 系合金，经过适当的热处理，可形成晶粒细小的纳米材料，其磁致伸缩系数很小，磁导率高，矫顽力低，软磁性能好。这类合金还有 $Fe_{73.2}Cu_{0.8}Nb_2V_{1.5}B_{11}$ 以及 Co 基非晶材料等。

5）软磁铁氧体　铁氧体是一种特殊的非金属磁性材料，属于亚铁磁性范围。现在应用的铁氧体多数为软磁铁氧体，与金属磁性材料相比，其磁导率与磁化率之比很大，电阻率比较高。铁氧体是将铁的氧化物（如 Fe_2O_3）与其他某些金属氧化物用特殊工艺制成的复合氧化物。最典型的是以三价铁为基本组成的复合氧化物系列，如 MFe_2O_4、$M_3Fe_2O_5$、$MfeO_3$、$MFe_{12}O_{19}$ 等。式中 M 为某些金属离子。

常用的三种主要的铁氧体为：①尖晶石型铁氧体，它是一种软磁铁氧体，其结构通式可写为 AB_2O_4，属于一种面心立方结构，式中 A 代表二价金属离子如 Mn、Zn、Ni、Mg、Ba、Pb 等，B 代表三价铁离子。由于 A、B 分布状况的不同，可分为正尖晶石型结构、反尖晶石型结构和中间型尖晶石结构。正尖晶石型无磁性，反尖晶石型有磁性，中间型介于二者之间。②石榴石型铁氧体，结构复杂，属立方结构，其分子式可写为 $3Me_2O_3·5Fe_2O_3$ 或 $2Me_3Fe_2O_{12}$，Me 为三价稀土金属离子。这种铁氧体电阻率高，高频损耗很小，是一种良好超高频微波铁氧体。③磁铁石型铁氧体，结构与天然磁铅石相似，分子式可写为 $MeFe_{12}O_{19}$，分子式中 Me 为二价金属（如 Ba，Sr）离子，这种铁氧体的矫顽力高，是一种硬磁铁氧体。表 14.5-4 列出了几种典型的软磁铁氧体。

表 14.5-4　几种典型的铁氧体软磁材料

材料体系	初始导磁率 μ_i	B_s/T	H_c /A·m^{-1}	T_c/K	电阻率 /Ω·cm	适用频率/MHz
Mn-Zn 系	> 15 000	0.35	2.4	373	2	0.01
Mn-Zn 系	4 500	0.46	16	573		0.01 ~ 0.1
Mn-Zn 系	800	0.40	40	573	500	0.01 ~ 0.5
Ni-Zn 系	200	0.25	120	523	5 × 10^4	0.3 ~ 10
Ni-Zn 系	20	0.15	960	> 673	10^7	40 ~ 80
Cu-Zn 系	50 ~ 500	0.15 ~ 0.29	30 ~ 40	313 ~ 523	10$^{6～7}$	0.1 ~ 30

4.2　硬磁性材料

与软磁性材料相反，硬磁性材料是指那些难以磁化，但除去外场以后仍能保留较高剩余磁化强度的材料。它的主要特点是矫顽力高，一般 $H_c > 10^4$ A/m，剩余磁感应强度值大于 1 T 以上。它常作永磁体，又叫永磁性材料。硬磁性材料主要有铁氧体、铝镍钴、稀土钴以及稀土铁类合金。表 14.5-5 列出了一些磁性材料的磁性能。

表 14.4-5　几种典型的硬磁材料

材　料	B_r/T	H_c/kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$/kJ·m^{-3}
17%Co 钢（18.5Co，3.75Cr，5W，0.75C 余 Fe）	1.07	13	6
$AlNiCo_2$（10Al，19Ni，13Co，3Cu，余 Fe）	0.75	45	14
$AlNiCo_5$（8Al，14Ni，24Co，3Cu，余 Fe）	1.28	51	44
$AlNiCo_9$（7Al，15Ni，35Co，4Cu，5Ti 余 Fe）	1.05	120	72
Ba 铁氧体（$BaO_6·Fe_2O_3$）	0.43	170	36
Sr 铁氧体（$SrO_6·Fe_2O_3$）	0.42	250	36
$SmCo_5$	0.87	640	144
Sm（$Co_{0.68}Cu_{0.10}Fe_{0.21}Zr_{0.01}$）	1.10	510	240
路德克硬磁合金 32（19.2Fe，10.8Co，63Pb，7Sb）	0.74	75	28

续表 14.5-5

材　　料	B_s/T	H_c/kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$/kJ·m^{-3}
Cunife（60Cu，20Ni，余铁）	0.54	44	12
钒合金（10V，52Co，余铁）	0.84	19	7
开勒敏杜尔钴钒合金 11（10.5Co，28Cr，余铁）	0.98	30	16
23Cr，15Co，3V，2Ti，余铁	1.35	44	44
77Pt，23Co	0.65	360	73
70Mn，29.5Al，0.5C	0.56	180	44
$(Co_{0.73}Cu_{0.27})$ Sm	0.64	480	
$(Co_{0.65}Cu_{0.25}Fe_{0.1})_{5.35}Sm$	0.69	800	
$(Co_{0.75}Cu_{0.14}Fe_{0.1})_{6.8}Sm$	1.05	500	210
$(Co_{0.68}Cu_{0.1}Fe_{0.21}Zr_{0.01})_{7.4}Sm$	1.10	520	240
$(Co_{0.65}Cu_{0.05}Fe_{0.28}Zr_{0.02})_{7.67}Sm$	1.20	1 040	264
23Co-28Cr-1Si，余铁	1.30	46	42
23Co-33Cr-2Cu（变性时效），余铁	1.30	36	78
15Co-23Cr-3V-2Ti，余铁	1.35	44	44
15Co-22Cr，余铁	1.56	51	66
15Co-24Cr-3Mo（<100>针状晶粒），余铁	1.54	67	76
10.5Co-28Cr（各向同性），余铁	0.98	30	16
11.5Co-33Cr（变性时效），余铁	1.20	62	44
6Co-30Cr	1.34	42	42
$SmCo_5$	1.14		

5　磁性材料的应用

5.1　磁记录介质和磁头材料

磁记录技术是利用磁性物质进行记录、存储和再生信息的技术。录音、录像磁带、计算机磁盘以及数字处理用磁卡均属此类。用作磁记录技术中的磁性材料称为磁记录材料，包括磁记录介质和磁头材料。磁记录系统中的磁头，实际上是一种高硬度、高磁导率、高饱和磁化强度、低矫顽力的一种特殊的软磁性材料。磁记录介质，实际上是一种矫顽力较高、饱和磁化强度高、磁滞回线陡直、温度系数小的一种特殊的硬磁材料。

1）磁记录介质材料　目前作为磁记录介质材料一般有磁粉和磁膜两类。磁粉如 γ-Fe_2O_3 磁粉、掺或包 Co 磁粉和 CrO_2 磁粉。前两者国内和国外都广泛使用，产量很高。而 CrO_2 磁粉的矫顽力、磁化强度、剩磁比都高，是一种好的介质材料。近年来 $BaFe_{12}O_{18}$ 磁粉用离子代换法研究取得成功，它不仅用于平行记录，也可用于垂直记录中。磁膜介质如 Fe 磁膜、Fe-Co 磁膜，两者都是用镀、蒸方式制备的。

2）磁头材料　目前磁头材料有金属的、铁氧体的和非晶态几种。金属磁头硬度高，耐磨性好；但电阻率低，一般用 Fe-Ni-Nb 坡莫合金或 Fe-Ni-Al 系合金加工而成，只能低频下使用。铁氧体单晶或多晶磁头，热压制备，如（Mn，Zn）Fe_2O_4、（Ni，Zn）Fe_2O_4 等都具有高磁导率、高饱和磁化强度和电阻率，可在高频（如录像）中应用。非晶材料，如 Fe-B 系、Fe-Ni 系、Fe-Co-B 系和 Fe-Co-Zn 等。它们的电阻率都高，无磁晶各向异性、晶粒间界。从磁性能看，Fe-B 系的饱和磁化强度高，Fe-Ni 系的磁导率高，Fe-Co-B 系的磁导率高，磁致伸缩系数低而 Fe-Co-Ni-Zn 系的饱和磁化强度比高，可以择优需要使用。

5.2　磁泡材料和磁光材料

在信息的转换、记录、存储和处理过程中用到大量的磁性材料。普通的铁芯存储器，存储密度不高，达不到现代计算技术的要求，所以，磁泡存储器应运而生。磁泡实际上是圆柱形磁畴，在薄片磁性材料中不加磁场，可以观察到条状磁畴。若这种磁畴在垂直于薄片方向的磁场作用下，会收缩成圆柱状，一动一动就像“水泡”一样。把它的有、无表示为“1”和“0”，再加上其他电磁路系统，即可完成信息的存储与传输任务。磁泡通常用叫磁性石榴石的非金属磁性材料制成，如磁性石榴石单晶膜片就是其中一种。另外，用非晶态磁性薄膜作磁泡，可以提高磁泡密度，强化对温度的稳定性，因此是一种较好的磁泡材料。磁光记录材料的研究是为了满足不断发展的计算机技术对存储器提出的高记录密度和高存取速度的要求应运而生的，磁光盘的记录密度要高出同样尺寸的磁盘两个数量级。

当电解质或磁介质与电磁波相互作用时，电磁波的偏振状态会发生变化，这个现象就叫磁光效应。可以发生这种磁光效应的磁性材料具有一定的磁化强度，透光性能较好，矫顽力和转变温度适中。最早应用的磁光存储材料是 MnBi 系合金薄膜，而新一代磁光记录介质是稀土铁石榴石薄膜。这种薄膜有大的磁光效应，法拉第转角和克尔转角都很大，因此可以产生大的读出信号，而且在近红外波段透明性好，可以制成多层膜磁光盘。但它的缺点是噪声大。

编写：赵康（西安理工大学）

第 6 章　气敏和湿敏材料

气体传感器是一种将气体的成分及含量等信息转换成电学信息的一种传感器元件，它是传感器中的重要类别之一。随着其器件性能的日益完善，以及准确、可靠地对易燃、易爆、有毒、有害气体和对湿度进行检测或实施自动控制成为可能，气体传感器的应用也越来越广泛，几乎在各个技术领域中，都有气体传感器应用的例子。

气敏元件的检测方法是气体敏感元件将检测对象气体的存在及其浓度变化变换为检测信号。检测方式可分为测量电位、电流、电阻、热能、温度、热传导、光的折射率、光的吸收等的变化和伴随电化学反应、化学吸附、化学发光等的化学反应。主要检测方式及其原理汇集于表 14.6-1。

表 14.6-1　各种气敏元件

方式	原理	对象气体
接触燃烧式	将接触燃烧的反应热作为温度变化监测	可燃性气体（碳氢化合物、氢、一氧化碳）
半导体（陶瓷）式	由气体分子吸附引起的半导体的半导性质变化	还原性气体和氧化性气体
热传导式	由气体与空气的固有热传导率的差引起的敏感元件表面的温度差	所有的可燃性气体和不燃性气体
定电位电解式	透过气体透过膜的对象气体的定电位电解	毒性气体（一氧化碳、氨气、氯气等）
伽伐尼电池	电解液中的对象气体的伽伐尼电池电流	氧气
固体电解质方式	加热到 800～900℃的氧化锆膜的氧浓淡电池的起动	氧气
卤素气体式	在对象气体中注入卤族气体，并测量接触加热金属释放出离子电流	卤族气体

气体传感器大多采用半导体和电解质作为基体材料。半导体气敏元件可采用电阻型和半导体结型。另外，可以应用薄膜制作技术和微细加工技术制备薄膜型等。电解质气敏元件主要采用的是固体电解质。下面将按半导体材料、电解质材料分别介绍。

1　气敏材料

1.1　半导体气敏材料

气敏元件有多种形式，但广泛使用的是半导体式。半导体一但与某种气体接触，其电阻或功函数就发生变化，利用此种性质来检测特定气体的元件即为半导体式气敏元件，大致可分为电阻式和非电阻式。电阻式是一接触气体电阻就发生变化的气敏元件，而这种变化是由表面或体性质的变化引起的。这类敏感元件以 SnO_2 系材料为中心，其结构由烧结型、厚膜型、薄模型。作为非电阻式的气敏元件有 MOSFET、金属-半导体接触二极管、MOS 二极管等。

（1）电阻式气敏元件

清山哲郎于 1962 年发现氧化物半导体表面选择性的吸附某种气体，利用其氧化物薄膜的电阻率变化可制成气敏元件。后来的众多研究也表明，氧化物半导体在 400℃左右的高温下一接触还原气体其电阻就发生变化（见表 14.6-2）。

表 14.6-2　各种氧化物半导体的感气特性（原子膜）

材料	类型	电阻值 /Ω·cm	对气体的灵敏度（G/G_0）				
			CH_4	C_3H_3	H_2	CO	C_2H_5OH
ZnO	n	6.3×10^3	1	1.1	1.9	3.2	17
NiO	p	1.1×10^4	1	1	0.48	0.7	0.11
Co_3O_4	p	4.5×10^2	1	1	0.99	1	0.92
Fe_2O_3	n	2.2×10^3	1	1.1	1.1	1.1	2.0

续表 14.6-2

材料	类型	电阻值 /Ω·cm	对气体的灵敏度（G/G_0）				
			CH_4	C_3H_3	H_2	CO	C_2H_5OH
TiO_2	p	2.1×10^7	1	0.96	0.71	0.97	0.63
ZrO_2	n·p	5.1×10^8	1	1	1.1	1	1.1
SnO_2	n	1.0×10^5	1.2	3.6	5.6	1.1	8.3
Ta_2O_5	n	5.1×10^7	1	12	3.6	1	2.3
WO_3	n	1.0×10^4	1	1.1	6.7	5.9	25
$LaNiO_3$	p	1.1×10^2	1	1	1	1	0.68

由于气体浓度与电阻率的对数之间几乎为直线关系，所以可以用于气体浓度的检测。氧化物半导体气敏元件就是利用与在半导体表面的可燃性气体的相互作用而使元件电阻随浓度发生变化的敏感元件。这种敏感元件具有检测气体的灵敏度（以元件在空气中的电阻 R_0 和元件处于待测气体中的电阻 R 的比 R_0/R 表示）高、响应速度快、重复性好、寿命长等许多实用的优点，作为敏感元件材料，正如表 14.6-3 所示，主要采用 SnO_2、ZnO 等较难还原的氧化物，但通常掺入少量的 Pd 等贵金属作增感剂。其结构有烧结型、厚膜型、薄膜型。烧结型的结构如图 14.6-1 所示。

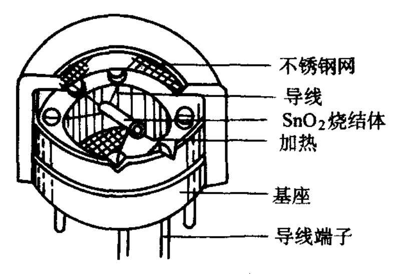


图 14.6-1　烧结型半导体气体传感器的结构



表 14.6-3　各种氧化物半导体式气敏元件

氧化物	添加剂	检测气体	使用温度/℃
SnO_2	Pb、PbO	C_3H_8、乙醇	200 ~ 300
SnO_2	$PbCl_2$、$SbCl_3$	CH_4、C_3H_8、CO	200 ~ 300
SnO_2	Sb_2O_3、MoO_3、TiO_2、Ti_2O_3	LPG、城市煤气、乙醇、CO	250 ~ 300
SnO_2	过渡金属	还原性气体	250 ~ 300
SnO_2	稀土类	乙醇性气体	—
ZnO	—	还原性	—
ZnO	V_2O_5、Ag_2O	乙醇、丙酮	250 ~ 400
ZnO	Pb、Pt、Pt + Ca	可燃性气体、CH_4	250 ~ 400
γ-Fe_2O_3	—	LGP	300 ~ 400
α-Fe_2O_3	—	城市煤气	300 ~ 400
γ-Fe_2O_3	Pt、Ir	可燃性气体	250
SnO_2 + $SnCl_2$	Pb、Pt、过渡金属	CO	200 ~ 300
SnO_2	PdO + MgO	还原性气体	150
SnO_2	V_2O_5、Cu	乙醇、丙酮及其他	250 ~ 400
ZnO	稀土氧化物	丙烯、酒精、烟雾	
WO_3	Pt、过渡金属	H_2 还原性气体	300
V_2O_5	Ag	NO_2	300
In_2O_3	Pt	H_2、可燃性气体	—
Co_3O_4	—	CO	—
Si_3N	Pt	CO	195
$Sr_{0.9}La_{0.1}SnO_3$		乙醇、H_2、C_3H_8、H_2O	—
$ZnSnO_3$		乙醇、还原性气体	200 ~ 350
$NaSiO_3$ + La_2O_3 + La_2F_3		氟利昂 20×10^{-9}	
TiO_2		O_2	350 ~ 700
(W、Mo、Cr、Fe、Ti)等氧化物	Pt、Ir、Rh、Pd	H_2、N_2H_4、NH_3、H_2S	
$La_{1.4}Sr_{0.6}NiO_4$	—	乙醇	335 ~ 400
$LaNiO_3$	In_2O_3、BaOAC	HCOOH、HOAC、20 ~ 40% HNO_3	
稀土氧化物-ZnO_2	—	排出气体	600 ~ 900
$Pb(Zr,Ti)O_3$	—	排出气体	600 ~ 900
$BaTiO_3$	SnO_2、ZnO、稀土	排出气体	100 ~ 400
CoO	MgO	O_2	
$SrTiO_3$		O_2	
$Sr_{0.9}La_{0.1}TiO_3$		O_2	
$SrTiO_3$ + $LaCoO_3$		O_2	
$SrTi_{1-x}Al_xO_3$		O_2	
$SrTi_{1-x}Mg_xO_3$		O_2	

(2) 结型和 MOS 型气敏元件

结型与 MOS 型半导体气敏传感器也是一类目前较为常见的半导体气敏传感器。由于这类器件的制作工艺技术已经非常成熟，易于器件的集成化，它的特点是利用特定原料可以对某些气体如氢气特别敏感，但这类元件可监测的气体种类有限，主要有 H_2、CO 和 CH_3OH。

结型气敏传感器是利用贵金属 Pd 与半导体形成的气敏二极管的整流特性与敏感气体浓度的关系来工作的。例如图 14.6-2 所示的 Pd-TiO_2 气敏二极管的整流特性与 H_2 浓度的关系。研究发现由于还原性气体的吸附，贵金属 Pd 金属功函数有明显的变化。Pd 金属的功函数的减小使得肖特基接触势垒高度的降低，导致正向电流将增加。于是，随着吸附气体浓度的增大，相应的电流-电压特性曲线逐渐向左移动。因此在某一定正偏压下，从电流值的大小，可以确定氢气的浓度。这就是结型气体传感器工作的原理。

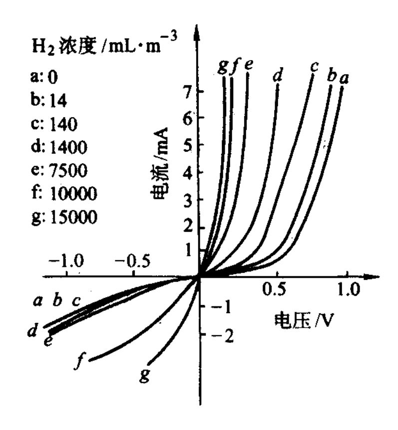


图 14.6-2　Pb-TiO_2 结型气敏传感器的电流-电压特性

MOS 型半导体气敏传感器是利用 MOS 二极管的电容—电压特性随敏感气体的浓度变化特征和 MOS 场效应晶体管（MOSFET）的阈值电压 U_T 随敏感气体的浓度变化特征来工作的。

以氢敏感器件为例，结构如图 14.6-3 所示，MOS 二极管氢气敏器件是由于零偏压下 H_2 的吸附使 Pd 功函数减小，于是，在氢气氛中的 C-V 特性曲线总是相对于在空气中 C-V 特性曲线而产生左移。因此 MOS 二极管又常被叫做 MOS 电容器。

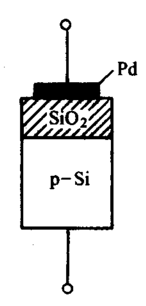


图 14.6-3　Pd-MOS 型氢敏感器件

MOSFET 型半导体气敏传感器的结构如图 14.6-4 所示，很容易发现，与普通 MOSFET 器件相比，它的栅极材料是钯而不是铝，同样是由于贵金属钯对氢气有很强的吸附能力，当作为栅极材料的钯吸附了大量的氢气分子后，造成钯的功函数降低。所以随着空气中 H_2 浓度的增加而 U_T 下降，利用这种关系可以检测 H_2 的浓度。



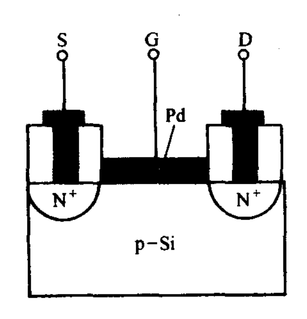


图 14.6-4 Pd-MOSFET 型氢气敏传感器的结构示意图
S—源级；G—栅极；D—漏极

(3) 燃烧式气体传感器

燃烧式气体传感器，它是基于强催化剂使气体在其表面燃烧时产生热量，使传感器温度上升，这种温度变化可使贵金属电极电导随之变化的原理而设计的。

它的结构是将贵金属细丝绕成线圈状，然后把它放在用添加了 Pt、Pd 等贵金属催化剂的催化载体材料制成的球状体内，如氧化铝 + Pt、氧化铝 + PdO 等，最后在一定温度下煅烧而成。

它的工作原理是，当可燃性气体与预先加热了的传感器接触时，由于强催化剂的作用，传感器表面会发生燃烧现象。如果可燃性气体的气体浓度较低，而且是完全燃烧的情况下，传感器的电阻变化量与被测气体的浓度成正比，这也是这种传感器的特征之一，另外与半导体传感器不同的是，它几乎不受周围环境湿度的影响，但长时间使用后它的气敏特性会随着催化剂活性的降低而退化，因此改进载体材料和催化剂制造技术一直是提高这类传感器性能的有效方法。

1.2 电阻式氧传感器

氧化物半导体除可用于制作可燃性气体敏感元件外，还可用于制作氧敏元件。氧敏元件广泛用于汽车最佳燃烧控制，排气处理中的氧催化剂和三元催化剂的氧浓度控制，维持生命的缺氧检测，工业用炉的节能和降低 NO_x，金属冶炼工业（炼钢和炼铜中的溶存氧量）的工程管理，玻璃制造业（熔化玻璃中的氧分压）的质量管理，食品工业中袋装食品内氮气中的微含氧量的检测，排水污浊度（有机物燃烧的氧消耗量）的测量等。

氧敏元件按功能材料的类别可以分为：利用氧化物半导体的电子导电性，利用固体电解质的离子导电性，以及在固体电解质中设置多孔膜，利用其扩散产生的极限电流等元件类型。氧化物半导体型氧敏元件可以采用 $Co_{1-x}O$ 或钙钛矿型等非化学计量的化合物。非化学计量化合物具有由温度和气相平衡关系决定的 x 值，随着温度和气体分压的不同，成分也不同。因此，由于伴随气体分子的进出而引起的晶格间隙原子、空穴等缺陷的产生，所以要根据使结构中引入缺陷所必须的自由能，即反应平衡常数而决定 x 值。在来自化学计量组分的偏离中，有阳离子不足、阳离子过剩、阴离子不足、阴离子过剩 4 种类型。

在利用由于氧化物半导体本身的氧化还原而引起的电阻变化的敏感元件中，有 TiO_2、Nb_2O_5、CoO、SnO_2 等敏感元件。TiO_2、Nb_2O_5、SnO_2 是 n 型半导体，用于理论空燃比检测。与此相反，CoO 是 p 型半导体，可制作稀薄（氧化状态）空燃比敏感元件。

作为氧过剩区用的稀薄混合气体敏感元件，有 $SrTiO_3$ 为基础的 $SrTi_{1-x}Al_xO_3$ 和 $SrTi_{1-x}Mg_xO_3$ 等钙钛矿型氧化物烧结体。这些烧结体是 P 型半导体，Mg 的置换量越增加，在还原气氛中的电阻越大，几乎没有电流流过。在氧化气氛中电导率正比于氧分压的 1/4 次方。这种类型的氧化物结构稳定，且响应在 0.2 s 以下，是用于稀薄混合气体的非常优良的敏感元件。

氧化物半导体电阻式氧敏元件有各种结构，大致为圆片型、厚膜型和薄膜型。图 14.6-5 是一种厚膜式二氧化钛氧敏元件的结构。在 Al_2O_3 衬底上制作 TiO_2 烧结层和多孔性白金电极而形成多层结构，最外面涂上陶瓷保护膜。TiO_2 烧结层越薄，响应特性越好，图 14.6-6 表示以 H_2 作为燃料时，二氧化钛传感器电阻变化与空燃比的相互关系。可以看出，在化学当量点处，传感器电阻具有激剧变化的特性。由于 TiO_2 具有 n 型半导体的性质，所以电阻受温度影响很大。图 14.6-7 是采用 TiO_2 薄膜的氧敏元件。图 14.6-8 所示是将 N_2-H_2-O_2 混合气体以 2 L/min 的流量通过恒温在 350℃下的 TiO_2 元件时，在各种氢含量下 TiO_2 元件电阻与 O_2 的含量的关系。如前所述，由于 TiO_2 是 n 型半导体，随着 O_2 的增加而使电阻增大。如图 14.6-8 所示，氧一过剩电阻就发生阶跃变化。例如，为了燃烧 1% 的氢，仅要 0.5% 的氧就行了，因此，在氧过剩的 1% 处开始阶跃变化，即在氧过剩区域产生的输出变化，这是此种氧敏元件的特点。

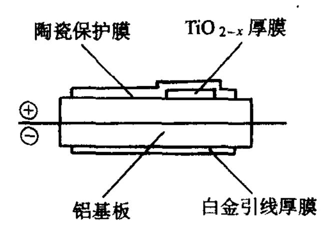


图 14.6-5 厚膜式二氧化钛氧敏元件的结构图

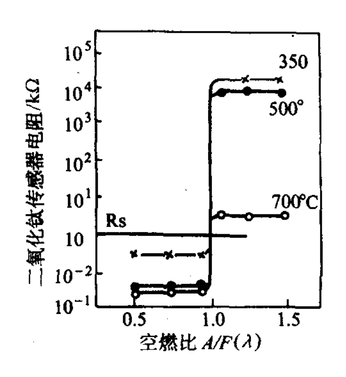
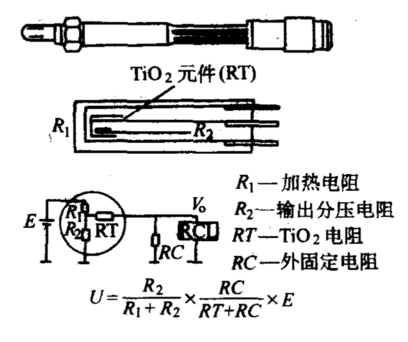


图 14.6-6 电阻与空燃比的变化关系



$$U=\frac{R_2}{R_1+R_2}\times\frac{RC}{RT+RC}\times E$$

图 14.6-7 TiO_2 薄膜的氧敏元件图

为了改善 TiO_2 材料的电阻特性和灵敏度，从微量氧化还原反应观点和催化特性考虑，常加一些加入物，如 Co_2O_3、CuO、NiO、Fe_2O_3、V_2O_5、ZnO、Cr_2O_3、CeO_2 等。贵金属的掺杂如 Pt、Pd 等能显著提高材料的灵敏度，也可缩短其响应时间，以及提高可靠性和稳定性。

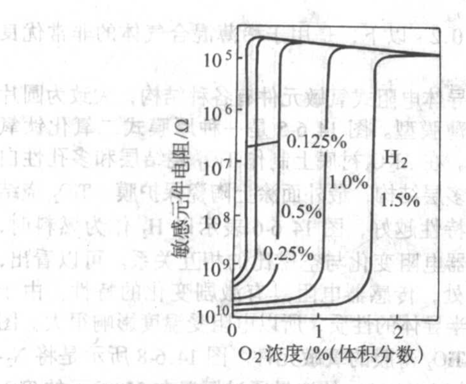


图 14.6-8　TiO_2 元件电阻与 O_2 的含量的关系

TiO_2-Nb_2O_5 系是在 TiO_2 及 Nb_2O_5 敏感材料基础上研制的新型材料，对材料的电阻-温度特性有很大改善。TiO_2 系材料可做成块体、厚膜和薄膜，薄膜材料有最短的响应时间，成为传感器材料的主要发展方向。

汽车用电阻型氧传感器的结构如图 14.6-9 所示，材料结构由块体向薄膜化、由带加热器向取消加热器、由低灵敏度向高灵敏度、由低速向高速响应发展。

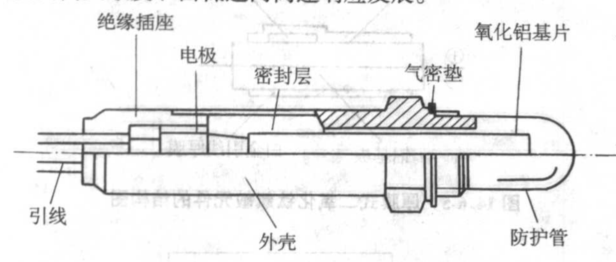


图 14.6-9　电阻型 TiO_2 氧传感器结构

制膜的方法有一定的选择性。对单一氧化物，可用物理气相沉积（PVD）。对复杂氧化物，最好用化学气相沉积（CVD）。目前有许多改进的 CVD 法，如 PECVD 等。也可采用拉膜法，设备简单、易于操作。制膜用原料的制备非常关键。要保证化学组成均匀，当属溶胶－凝胶法（sol-gel）。在配制溶胶、凝胶和制膜过程中，应始终注意保证准确的摩尔比。最后的烧结处理工艺，应注意形成相组成的均匀性和均匀的孔结构。

1.3　电解质气敏材料

电解质气敏材料是利用电化学原理进行气体检测，主要采用恒电位电解方式和伽伐尼电池方式工作。即当气体存在于由 Pt、Au 等贵金属电极、比较电极和电解质（固态或液态）组成的电池中时，气体会与电解质发生反应或在电极表面发生氧化-还原反应，而在两个电极之间有电流或电压的输出，凡是利用这类特性来检测气体成分及浓度的传感器，统称为电化学气体传感器。这类气体传感器的特征是它的结构与通常的电池系统类似，而电解质可以是电解质溶液（包括水溶液和非水电解质溶液及固态化电解质凝胶），也可以是固体电解质。

电化学传感器的构成是：将两个反应电极-工作电极和对电极以及一个参比电极放置在特定电解液中，然后在反应电极之间加上足够的电压，使透过涂有重金属催化剂薄膜的待测气体进行氧化还原反应，再通过仪器中的电路系统测量气体电解时产生的电流，然后由其微处理器计算气体的浓度。

下面主要介绍固体电解质气体传感器材料，电化学气敏器件的结构、性能及有关应用。

（1）固体电解质氧传感材料

图 14.6-10 是氧传感器的结构示意图。固体电解质氧传感器是利用固体电解质的氧离子导电特性工作的。由 ZrO_2 添加 Y_2O_3、CaO 等氧化物后，成形为管状结构，经高温合成形成萤石型立方晶系固溶体，此时在固溶体中存在氧空位。在烧结体的内外管面上制备多孔质贵金属电极，这样在一定高温下，当致密 ZrO_2 管体内外两侧的氧浓度不同时，就出现高浓度侧氧过固溶体氧空位以离子状态向低氧浓度迁移，从而形成氧离子导电，这样在固体电解质两侧电极上产生氧浓差电动势，因此它是一种浓差电池。

根据能斯特效应，在固体电解质两侧电极上产生氧浓度差电动势可用下式来表示

$$E_{mf}=\frac{RT}{4F}\ln\frac{P_m}{P_n} \tag{14.6-1}$$

式中，F 为法拉第常数；R 为气体常数；T 为工作温度；P_n 为管内氧浓度；P_m 为管外氧浓度即参比氧浓度。

由上分析可知，为了测出氧含量，必须使固体电解质恒定在一定温度（400～800℃），同时参比氧浓度要已知。所以在使用时，通常使管的一侧与含氧浓度恒定的大气相接触，另一侧与待测气体相接触，这样只要测定管两侧的电位差 E 就可以知道固体电解质测量电极侧被测气体的氧含量了。

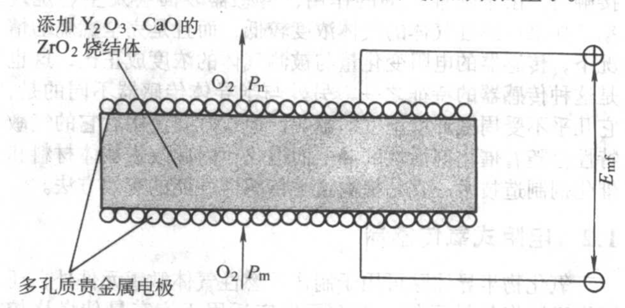


图 14.6-10　固体电解质氧传感器的结构示意图

固体电解质均采用管状结构，此管状可以两端开口，也可以单端开口。而在使用时，引入被测气体又有直接插入式和扩散式两种。

这种氧传感器现已应用在冶金、石油、化工、电力等部门的加热炉、燃烧炉的管理以及汽车空燃比控制，起到节省燃料、提高燃烧效率的作用，此外，还可以用于环保监测、宇航、潜艇测氧等方面。

国内外批量生产用于制造氧传感器的 ZrO_2 陶瓷电解质材料主要是 Y_2O_3-ZrO_2 系统。由图 14.6-11 可知，Y_2O_3-ZrO_2 系比 Yb_2O_3-ZrO_2 系电导率要低，但 Y_2O_3 比 Yb_2O_3 价格低很多。研究性价比更高的材料仍是当前主要的研究方向。例如我国有价格低廉的大量稀土氧化物有待开发利用，研究 ZrO_2-稀土氧化物系统有很重要的意义。表 14.6-4 列出部分 ZrO_2-稀土 M_2O_3 的研究结果供参考。

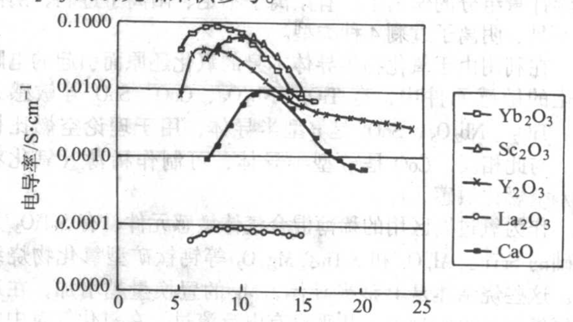


图 14.6-11　ZrO_2 氧敏陶瓷的电导率与掺杂氧化物的关系曲线



表 14.6-4　ZrO_2 稀土在 1 000℃的电导率　10^{-2} S/cm

M_2O_3	8%（摩尔分数）	10%（摩尔分数）	15%（摩尔分数）
Nb_2O_3	—	0.6	1.7
Sm_2O_3	—	5.8	2.3
Gd_2O_3	11	11	3.1
Yb_2O_3	8.8	11	2.9
Lu_2O_3	1.5	—	1.2
Sc_2O_3	25	25	1.5

为了适应汽车发动机歧管和排气管的安装要求，采用 ZrO_2 陶瓷电解质传感器，其外形设计成管状，并将一端封闭，内外电极都做成多孔的 。在外电极外部喷涂一层 20～80 μm 的多孔镁铝尖晶石膜（MgA_2O_4）。外边用不锈钢管固定。由于发动机排气温度在 300～950℃之间变化，而 ZrO_2 陶瓷电解质的电导率随温度变化很大，尤其在 600℃以下，几乎无法工作，还需在 ZrO_2 管内插入加热器，以保证其工作温度在 700℃左右，其稳定输出信号 E（V）与被测排放气中氧含量 p_{O_2}（atm）的关系为

$$E = 0.033 + 0.048\lg(p_{O_2}) \qquad (14.6\text{-}2)$$

因此，研究 E 与温度无关并能在 400～800℃稳定工作的氧传感器有非常重要的意义。通常 E 的输出范围为0～1 V。

发动机排放的有害气体 NO_x、CH_x 和 CO 等含量与其燃烧室吸入的空气量有关，通过控制空气和燃烧的比值（即空燃比 $\lambda = A/F$）可控制有害气体的排放量，再结合三元催化过滤器提高排放气体的净化率。在 $\lambda = 1$ 附近，E 的输出 0↔1突变。

除改善发动机的排放污染外，采用氧传感器控制 λ，还可提高其燃烧率，使燃料充分燃烧。基于这一想法，提出新的燃烧理论，即贫燃系统，要求氧传感器的输出信号（E）与氧分压呈线性关系，这就是极限电流型氧传感器。图 14.6-12 为极限电流型氧传感器的结构。与浓差电池型氧传感器比较，其结构外形无明显差别，但有两点不同：①涂在 ZrO_2 管外电极表面的多孔镁铝尖晶膜起限流作用，即该膜的孔径大小起限流的作用；②需外加电压，其值在 U_a 至 U_b 之间，如图 14.6-13 所示。

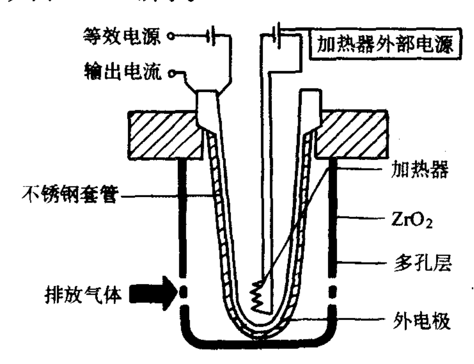


图 14.6-12　极限电流型氧传感器的结构

在极限电流区，这种传感器的输出电流 I（mA）与氧分压成线性关系

$$I = \frac{4FD_{O_2}S}{RTL}P_{O_2} \qquad (14.6\text{-}3)$$

式中，D_{O_2} 为 O_2 的扩散系数；S 为孔面积；L 为 O_2 通过小孔扩散的长度，即限流膜的厚度。由于这种发动机还在试验阶段，尚未大量应用，但这种传感器的研究十分活跃，已制作出小型多孔质极限电流型氧传感器、沉积在蓝宝石上的滴定型薄膜氧传感器以及用薄片工艺和丝网印刷工艺制作的双电池氧传感器。

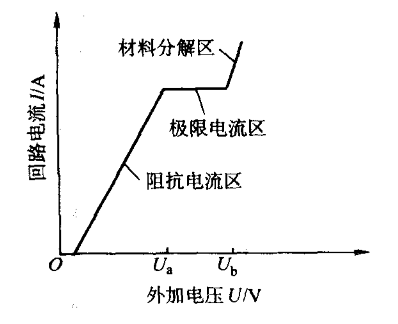


图 14.6-13　极限电流型氧传感器的 U-I 特性

(2) 固体电解质 CO_2 传感材料

随着科学技术的发展和人们生活水平的日益提高，在空调、农业、医疗、汽车及环境等方面，都越来越需要 CO_2 传感器。固体电解质 CO_2 传感器，首先是由 Gauthier 1977 年提出的，他采用 K_2CO_3 固体电解质制备了 CO_2 传感器，以后经过许多科技工作者的努力，元件的结构和形式及所采用的固体电解质材料获得了不断的发展与进步。由于最初研制的电解质 CO_2 传感器，其电极采用单一碳酸盐材料，因而受共存的水蒸气影响很大，不能实用化。后来，有人利用稳定化锆酸盐 ZrO_2-MgO 设计了一种 CO_2 气敏传感器，这种 CO_2 气敏传感器有一些突出的优点，如化学和机械方面的稳定性；有人还发现了 LaF_3 单晶与金属碳酸盐相结合制成的 CO_2 传感器具有良好的气敏特性，在此基础上有人提出利用稳定化锆酸盐/碳酸盐相结合成的传感器，这种 CO_2 传感器的组成可以写为

$$CO_2 + \text{空气}, Au \mid Li_2CO_3 \mid ZrO_2 - MgO(MSZ) \mid Pt, \text{空气} + (CO_2)$$

这种由 MgO 的稳定化的 ZrO_2 材料与 $LiCO_3$ 电极结合制成的固态电化学式 CO_2 传感器，在 400～600℃对空气中含量为 100～1 000 mL/m³ 的 CO_2 响应非常好，而且有较好的稳定性，响应时间为几十秒。

2　湿敏材料

湿敏材料是利用吸附效应直接吸附环境中的水分子，使材料的电学特性等物理性质发生变化，从而检测湿度的变化。理想的湿度敏感材料应该具备测量精度高、响应速度快、温度系数小、量程宽、稳定性好、耐久性好、价格低廉等优点。现将常见湿敏材料列于表 14.6-5。按原理可分为利用因吸湿而引起电阻变化，利用振子的谐振频率及利用电容变化等类型。下面将按材料分类进行介绍。

2.1　过渡金属复合氧化物湿敏元件

典型的湿敏过渡金属复合氧化物材料有 $MgCr_2O_4$，为正尖晶石结构，是绝缘体，当加入适量杂质，如 MgO、TiO_2、SnO_2 等；通过高温煅烧，可以呈现过量的 MgO 形成半导体。图 14.6-14 表示 $MgCr_2O_4$ 中添加受主杂质 MgO 时对电阻率的影响。Mg^{2+} 在 $MgCr_2O_4$ 中占据 Cr^{3+} 的位置，并使其变成 Cr^{4+}，产生空穴，其能态接近于满带顶，很容易受激发形成 p 型电导。

采用 TiO_2 为杂质时，当 TiO_2 加入量小于 20%（摩尔分数）时，电阻率迅速增加。当加入 TiO_2 的量较大时[20%～90%（摩尔分数）]，电阻率降低。这是由于 Ti^{3+} 离子提供过多的电子，除补偿了 $MgCr_2O_4$ 的空穴外，多余的电子形成 n

型电导，当 TiO_2 的量过大［超过90%（摩尔分数）］时，由于形成大量的金红石相，电阻率又增加，见图14.6-15。

表14.6-5 其他湿敏元件

检测原理	材料	状态	检测范围	备注
电阻变化	LiCl	厚膜	40%～60%RH	寿命短
	$Ni_{1-x}Fe_{2-x}O_4$	陶瓷	全域	电阻变化呈直线
	Fe_2O_3-K_2O	厚膜	全域	灵敏度在30%～40%RH内变化，有滞后，$R_{50}\approx10^3$
	Fe_3O_4 胼体	厚膜	全域	滞后大，寿命短，$R_{50}\approx10^3\sim10^8$
	Cr_2O_3	厚膜	全域	响应快，非线性，$R_{50}\approx10^3\sim10^8$
	ZnO-K_2O-V_2O_5	陶瓷	20%RH以上	稳定性较好，$R_{50}\approx10^3$
谐振频率变化	SiO_2（水晶）	单晶	全域	也可作结露敏感元件
电容变化	Al_2O_3 $BaTiO_3$	陶瓷、薄膜、厚膜 厚膜	20%RH以上 30%～40%RH以上	非线性 不稳定，寿命短

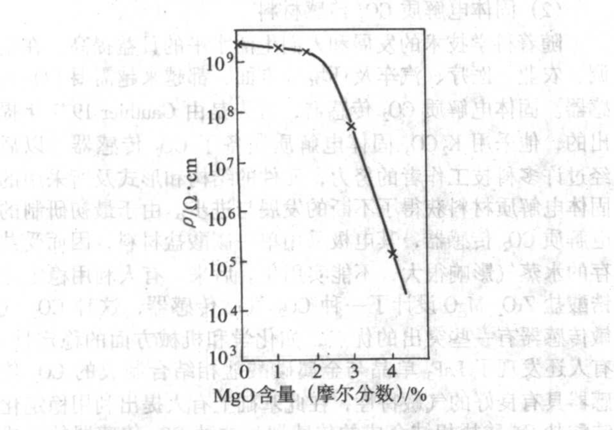


图14.6-14 杂质（MgO）对电阻率的影响

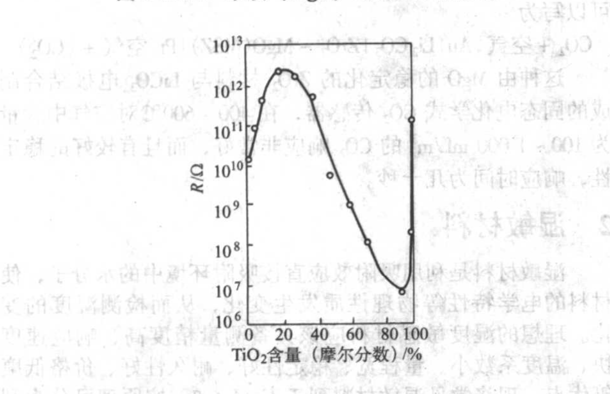


图14.6-15 TiO_2 含量对电阻的影响

$MgCr_2O_4$-TiO_2 二元系陶瓷，常烧结形成多孔结构的陶瓷。其湿敏传感器结构如图14.6-16所示。$MgCr_2O_4$-TiO_2 陶瓷两侧烧结一层氧化钌，构成湿敏陶瓷。在其四周绕以加热丝，便构成了传感器。每次测湿度之前，先给加热丝通电使元件表面达450℃的高温以烧掉其上的污垢，更新湿敏元件的特性。

表14.6-6给出了 $MgCr_2O_4$-TiO_2 陶瓷的多孔结构数据。样品的体积密度占理论密度的百分数随 TiO_2 的添加量略有增加。同时，晶粒尺寸和气孔大小也随 TiO_2 加入量的增加而增大。比表面积随 TiO_2 加入量的增加而减小。晶粒之间以颈状部分相连接。气孔呈开口毛细管状，因此，它很容易吸附水蒸气，并凝结在毛细管中。这种多孔结构能有效地阻止热冲击引起的开裂，因此，它能反复地进行热清洗而不破坏。

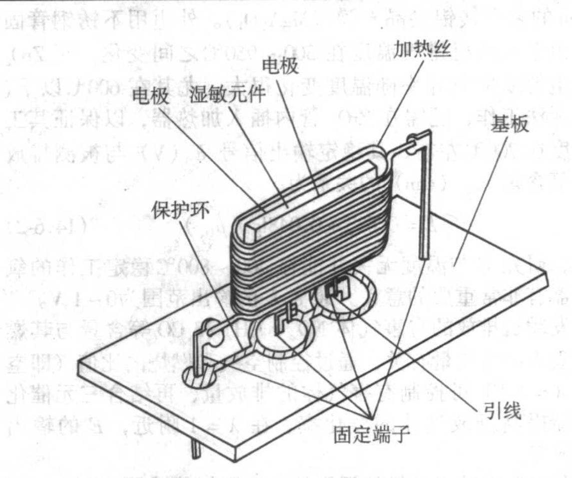


图14.6-16 $MgCr_2O_4$-TiO_2 陶瓷湿敏传感器结构

表14.6-6 $MgCr_2O_4$-TiO_2 多孔陶瓷的结构参数

结构	数据	结构	数据
体积密度/理论密度/%	60～70	气孔率/%	30～40
平均晶粒尺寸/μm	1～2	平均气孔尺寸/nm	10 000～30 000
比表面积	0.1～0.3		

在高温下由于Cr的挥发造成 $MgCr_2O_4$ 中氧过剩并提供大量的受主能级。因此，$MgCr_2O_4$-TiO_2 表现为p型半导体性。电阻率随温度的升高而下降，如图14.6-17所示，具有负温度系数（NTC）特性。

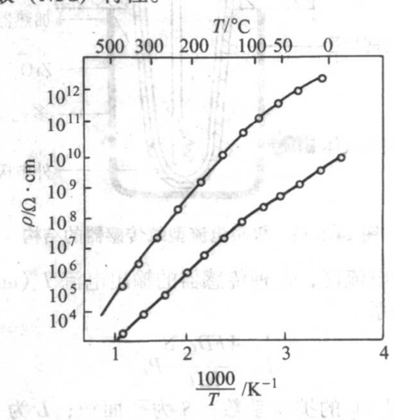


图14.6-17 电阻率与温度的关系

图 14.6-18 为 $MgCr_2O_4$-TiO_2 材料的电阻率与相对湿度的关系，表明 $MgCr_2O_4$-TiO_2 材料对吸附水非常灵敏且有稳定的函数关系，由该曲线可确定温度测量范围。$MgCr_2O_4$-TiO_2 材料制成的湿敏传感器的滞后很小，在相对湿度 ±0.5%以内，升温和降温曲线几乎重合，如图 14.6-19 所示。图 14.6-20 为在各种湿度条件下放置时间的老化曲线。在严酷条件下的寿命试验表明：材料的寿命特性很好，性能可靠。图 14.6-21 为温度对电阻—湿度曲线的影响。在 1～80℃范围内，在相对湿度 60%下湿度温度系数约为相对湿度 3.8%/℃。测试电压在 5 V 时，其特性几乎与电压无关。

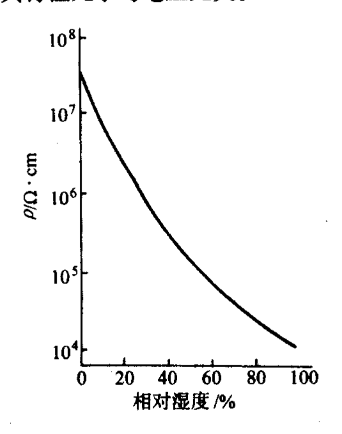


图 14.6-18　$MgCr_2O_4$-TiO_2 电阻率与相对湿度的关系

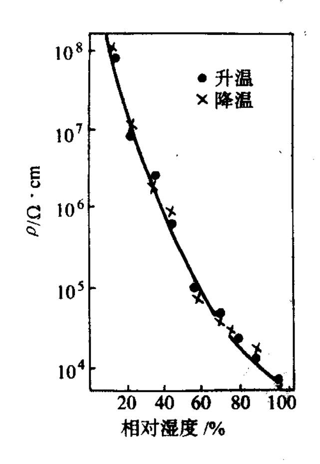


图 14.6-19　$MgCr_2O_4$-TiO_2 湿滞曲线

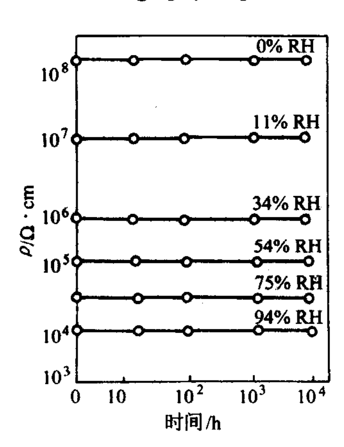


图 14.6-20　$MgCr_2O_4$-TiO_2 老化曲线

另外一种使用广泛的湿敏材料，是以 ZnO-Cr_2O_3 为主要成分的湿敏材料，其化学稳定性好，通过表面活化处理，可以稳定地连续测量湿度。该材料制备的传感器与前述的 $MgCr_2O_4$ 系的传感器不同，它不需要通过加热丝加热进行除污，元件体积小，价格低廉，适用于大量生产。

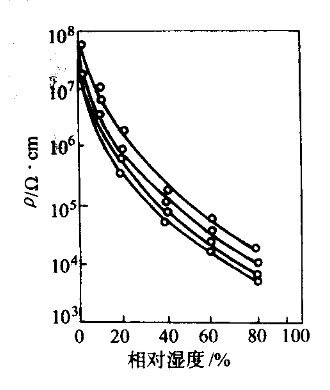


图 14.6-21　$MgCr_2O_4$-TiO_2 温度对电阻-湿度曲线的

将多孔的电极烧结与圆片状的 ZnO-Cr_2O_3 多孔陶瓷。该薄膜具有很强的感湿性，并形成多分子的水分子的吸附层，因而表现出其导电性与湿度的关系特征。陶瓷元件的断面结构如图 14.6-22 所示。其感湿材料是由多孔的尖晶石结构的 $ZnCr_2O_4$ 构成，其晶粒为 2～3 μm，晶粒表面均匀的涂覆一层 LiZnVO 的金属氧化物薄膜。这种湿敏元件的电阻和吸湿电阻，可通过控制陶瓷材料的成分、晶粒尺寸、气孔率等获得理想的特性。

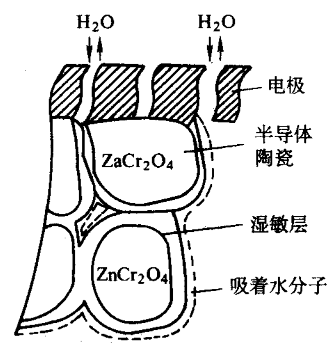


图 14.6-22　ZnO-Cr_2O_3 系湿敏材料的结构图

2.2　其他无机化合物湿敏元件材料

利用谐振频率测定湿度的方法是在压电石英晶体振子的表面涂有吸湿剂，这样随吸收水分的变化而转化为石英晶体元件的谐振频率变化。若将吸湿剂变为气体敏感材料，则可作为各种各样的气体敏感元件，其结构如图 14.6-23 所示。因为石英晶体表面尽涂有吸湿剂，不存在任何电器和机械的附加物，只起湿敏作用，所以可以获得相当稳定的特性。

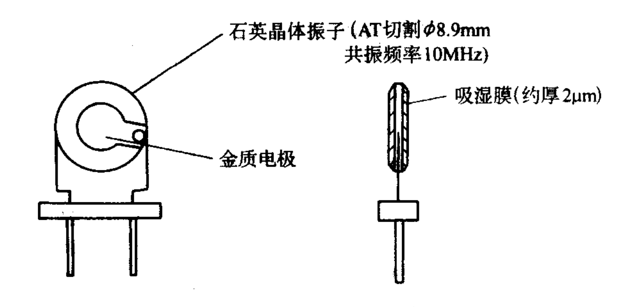


图 14.6-23　石英晶体振子湿敏元件的结构图

图 14.6-24 是电容型湿敏元件，而图 14.6-25 是电容量和相对湿度的关系。感湿元件的 Al_2O_3 膜用反应离子蒸镀制



作，即将 Al 蒸发并同时使之与氧反应，从而生成 Al_2O_3 膜。

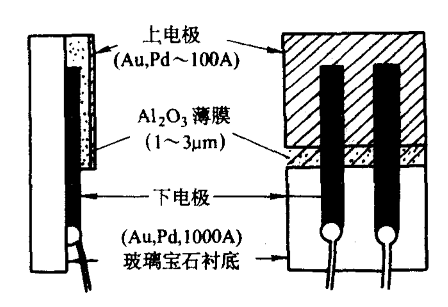


图 14.6-24 电容变化型湿度传感器的结构图

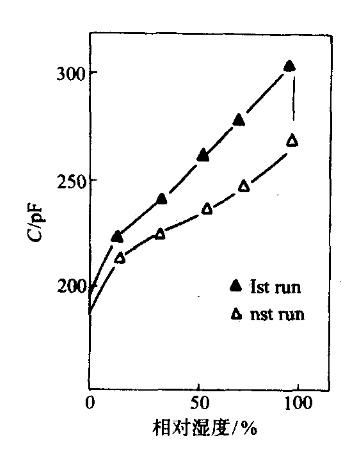


图 14.6-25 电容变化型湿敏的电容量与湿度的关系

如图 14.6-25 所示，在开始几次的干、湿循环中电容下降，但是下降后的曲线在其后任何干、湿循环中特性均不变化。

2.3 高分子湿敏元件材料

(1) 高分子电解质湿敏材料

为赋予高分子材料的导电性，一般在高分子膜基体中掺有电解质，其电阻随水的吸附脱附而发生变化，利用此种变化制作的湿敏元件即为高分子电解质湿敏元件。可采用在苯乙烯或丙烯系化合物加入铵盐或硫磺酸盐而使导电性增大的高分子。

由于吸湿，高分子中的电解质变得容易移动，导电性增大。通常元件为梳状结构（图 14.6-26）。由于是离子导电性，所以随温度变化大。

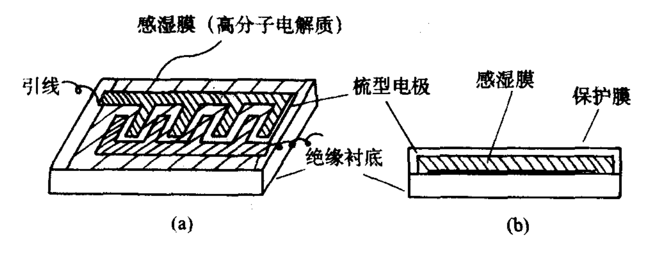


图 14.6-26 高分子电解质湿敏元件

近年来，掺杂的共轭型聚合物也被用于制备湿敏膜。主要有：全氟磺酸膜，交联四级化聚乙烯吡啶，硫化聚砜，带 SO_3H、COOH 基的含氟聚合物，聚邻苯二胺和聚乙烯醇复合膜，掺杂十二烷基磺酸聚吡咯，碘掺杂聚苯乙炔，10-10 紫罗烯溴化物，聚二甲基二烯丙基氯化铵，丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物锂盐，聚苯乙烯磺酸盐在聚四氟乙烯上接枝共聚物等。

(2) 高分子电介质湿敏材料

醋酸纤维素等亲水性高分子吸湿，高分子的介电常数就变大。将此变化作为电容进行测量即可构成湿敏元件。市售的高分子湿敏元件特性列于表 14.6-7。这些高分子湿敏元件有响应速度快、可在宽的湿度范围使用等特点。然而在加湿过程或除湿过程中有滞后现象和在高温、高湿下容易产生劣化等现象。

表 14.6-7 高分子电介质湿敏元件特性

	A	B	C
检测方式	电阻型	电容型	电容型
温度范围/℃	0～50	0～50	-40～80
相对湿度/%	20～99.9	0～90	0～100
精度/%	±3	±3	2～3
相应速度（响应 90%）	1 min 以内	1 min 以内	1 s
温度系数	—	1%RH/10℃	0.5%RH/1℃

(3) 声表面波（SAW）型高分子湿度敏感材料

SAW 湿度传感器的研究开始于 20 世纪 70 年代末，SAW 湿度传感器的特点是体积小，测试灵敏度高，可精确测定相对湿度 10% 以下的低湿区，可靠性高，一致性好，且制造方便。声表面波（SAW）是一种沿物体表面传播且透入深度浅的弹性波。SAW 湿度传感器可分为两类：SAW 谐振器（SAWRS）和 SAW 延迟线型（SAWOS）。其中 SAWRS 型应用最多。

SAWRS 湿度传感器由基片表面中央两组叉指换能器和配置在它两侧的反射栅阵列组成。叉指换能器激发的表面波叠加形成驻波，发生谐振，如图 14.6-27 所示。

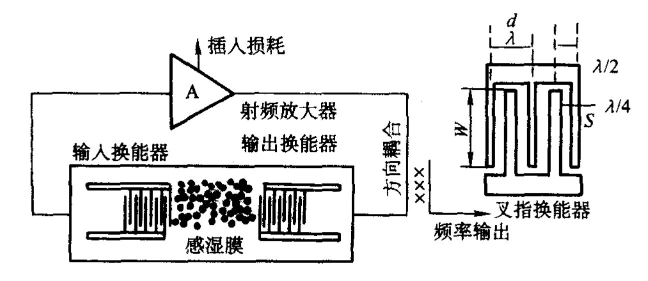


图 14.6-27 SAW 谐振器型湿度传感器原理图

SAWOS 湿度传感器由一组 SAW 发射、接受叉指换能器（IDT）和反馈放大器组成。延迟的信号经放大后返回激励叉指换能器，保持振荡状态，如图 14.6-28 所示。

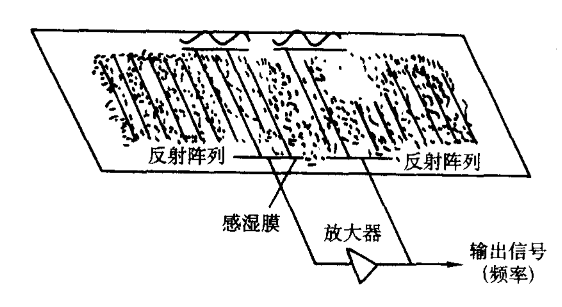


图 14.6-28 SAW 延迟线型温度传感器原理图

声表面波型高分子湿度敏感材料的感湿机理是：在 SAW 器件中两换能器间的感湿膜，随环境湿度的变化，其



吸水量、电导、介电特性和传感器表面单位面积质荷量变化，表面波速和振荡频率变化，从而测定环境相对湿度（%RH）。此外，还有采用感湿膜的电导率变化影响 SAW 速率变化，进行相对湿度测定。

一般采用的压电材料主要为 $LiNbO_3$ 和石英，工作频率一般为 75 ~ 200 MHz。采用感湿材料有聚酰亚胺（中心频率为 75 MHz 时，灵敏度达 1.5 kHz），聚苯乙烯磺酸盐（中心频率为 75 MHz 时，灵敏度达 3.0 kHz），聚苯乙炔，乙酸纤维素，全氟磺酸固体聚合物等。

（4）结露元件敏感材料

结露敏感元件是检测相对湿度接近 100% 时有无结露的敏感元件。作为感湿膜可使用在吸湿性高分子膜中分散有导电性粉末的薄膜。高分子因吸湿而膨润，导电性粉末的粒子间距离增大，相对湿度在 90% 以上时导电性急剧减小而显示开关性，利用此现象可制作结露敏感元件。

由于结露敏感元件利用电子传导性，所以可用直流工作。结露敏感元件的应用例子有玻璃窗的模糊检测、摄像机（VTR）的机筒结露检测等。

编写：赵康（西安理工大学）



第 7 章　传感器材料的制备

传感器材料的成分、组织、结构、性能、综合表现及其二次功能的开发等都与它们的制备方法和工艺条件密切相关。在前面几章里，已分别针对不同类型敏感材料所涉及的特殊制备方法作了说明。本章对普遍适用于传感器材料的一些制备方法做较为系统的介绍。由于一般传感器类型大致可分为薄膜型、厚膜型和烧结型，其中薄膜型传感器大多是采用半导体材料（含单晶、多晶及非晶等形态）制备，而烧结型传感器大多采用陶瓷材料。故本章不再区分材料的敏感类型，而是根据材料在传感器中应用的广泛程度，主要介绍半导体材料和陶瓷材料的制备工艺和方法。考虑到多孔材料、纳米材料、超晶格及其他低维材料在传感器材料中所占的比重越来越大，将会在一些新型传感器中发挥重要作用。因此，我们将这些材料作为精细结构材料一并介绍。

1　单晶半导体材料的制备

半导体晶锭是制造大多数电子器件和光电器件的基本材料。这些晶体既可用作外延生长的衬底，也可直接用来制造电子器件。许多器件的性能均取决于晶锭的纯度、完整性及其均匀性。单晶体在传感器中的应用也是很普遍的，尽管不同类型传感器都有与之对应的敏感材料可资利用，但由于 Si 单晶的完整性以及 Si 器件工艺的成熟性，多数传感器都可利用 Si 单晶片或单晶薄膜来制作。对于其他如 Ge、GaAs、GaP、ZnS、CdS 和 InP 等半导体材料，用其单晶片或单晶薄膜制作的敏感元件在传感器中也占了相当大的比例。这些晶片或薄膜基本上都是从半导体晶锭上切取下来，或者通过外延生长方式在单晶衬底上生长出来。因此，单晶半导体材料的生长在传感器材料制备中具有十分重要的意义。

大多数半导体单晶锭通常是在特殊装置中通过熔体的定向缓慢冷却获得的，这里所说的定向包含了两层意思。一层是从宏观上看，熔体从一端开始沿固定方向一点一点地逐渐凝固；另一层是从微观上看，所有凝固的分子都受预置于熔体前端的籽晶的引导，严格按籽晶的晶体取向排列起来。因此，定向凝固对于单晶体的生长至关重要。

通过在熔体中采用籽晶引导定向凝固的单晶生长方法很多，其中最基本、最常见的方法有三种，即布里奇曼法、直拉法和区熔法。GaAs 等化合物半导体常用前两种方法制备，而在半导体工业中用量最大的硅单晶则是用后两种方法制备的。

除了上述三种在熔体中生长单晶的基本方法之外，升华再结晶法也是被较多采用的一种制备单晶材料的方法。

1.1　布里奇曼法

图 14.7-1 是一种被称作水平布里奇曼法的半导体晶锭制备工艺所用的实验装置示意图。这种工艺最早是为生长 Ge 单晶而设计的，装置和方法都比较简单，而且其晶体生长过程是一种很典型的正常凝固过程。

晶体生长过程开始之前，首先在经过严格清洁处理的石英制容器（半导体工艺中常称之为石英舟）中盛入配制好的原料，例如 Ge 粉，并在石英舟的前端植入一段被称作籽晶的单晶体，然后推入高温炉内令原料熔化，但不得让籽晶熔化。待石英舟内的 Ge 粉完全熔融，并与籽晶有了良好的浸润之后，缓慢将其拉出炉管的高温区，熔体即逐段冷凝成晶锭。由于籽晶的存在，熔体与籽晶的接触部分开始冷凝时，其原子排列就会受籽晶中原子规则排列的引导而按同样的规则排列起来，并且会保持籽晶的晶向。只要石英舟的拉出速度足够低，同一晶向将保持到熔体全部冷凝为止。于是，当全过程终结时，即制成一根与石英舟具有相像截面形状的晶锭。

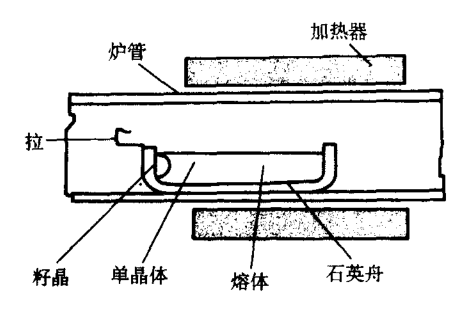


图 14.7-1　水平布里奇曼法实验装置示意图

在实际工作中，也有固定石英舟而移动高温炉的作法，道理一样，方向相反而已。这样做的优点是可以避免和减小机械振动，提高形成单晶的概率。

除 Ge 以外，GaAs 以及其他许多半导体也都可以用这种方法来生长晶锭。不过，在制备像 GaAs 这样含有高蒸气压成分的晶体时，原料须置于密封容器，譬如真空密封的石英管中。否则，易挥发组分在高温下挥发散失后，无法生长出结构完美的理想晶体。此外，为了保持晶体生长过程中易挥发组分的化学配比，往往采用两段温区或三段温区的装置，即将易挥发组分的原料置于独立温区令其挥发，让与之连通的另一温区中熔体在其饱和蒸气压下缓慢凝结为晶体。目前，用该技术生产 GaAs 单晶时，多采用三个以上的多温区加热炉，以便更精确地控制温度梯度。

在使用密封容器的时候，可以将炉子和容器都竖起来，这就是立式布里奇曼法。用立式布里奇曼法制备的晶锭。其截面形状与容器截面完全一样，因而比较容易获得圆锭或其他曲面形状的晶锭。而水平布里奇曼法由于熔体受重力的影响，晶锭截面很难完全保持容器截面的形状。

布里奇曼法的主要缺点是由于熔体需要盛在石英舟或其他用高温稳定材料制成的容器内，这样除了导致舟壁对生长材料的严重玷污之外，舟材料与生长材料在热膨胀系数上的差异还将使晶锭存在很严重的生长应力，从而使原子排列严重偏离理想状态，存在高密度的晶格缺陷。比较而言，由于在水平布里奇曼法中熔体有较大的开放面，其应力和器壁沾污问题比采用立式布里奇曼法要小。

硒化镉、碲化镉和硫化锌等光电导材料最初是用立式布里奇曼法制成的，砷化镓和磷化镓等Ⅲ－Ⅴ族化合物半导体材料的生长，由于凝固时体积要略微膨胀，因此不太适合采用立式布里奇曼法，而采用水平布里奇曼法生长。

1.2　直拉法

直拉法又称乔赫拉尔斯基（Czochralski）法，简称 CZ 法。它是生长半导体单晶的主要方法。该方法是在直拉单晶炉内，向盛有熔硅坩埚中，引入籽晶作为非均匀晶核，然后控制热场，将籽晶旋转并缓慢向上提拉，单晶便在籽晶下按籽晶的方向长大。下面对此方法加以介绍。

由于硅的熔点较高，熔硅与石英材料又有很强的亲和



力，采用布里奇曼法生长硅单晶时，石英舟壁对生长材料的沾污和热失配应力问题更显突出。为此，从熔硅中生长单晶硅锭通常采用如图 14.7-2 所示的直拉法。用这种方法，虽然熔硅同样是盛在石英坩埚内，但晶体生长过程是在液面之上进行的，沾污有所减轻。同时，晶体生长不受容器的限制，也克服了应力导致晶体缺陷的缺点。

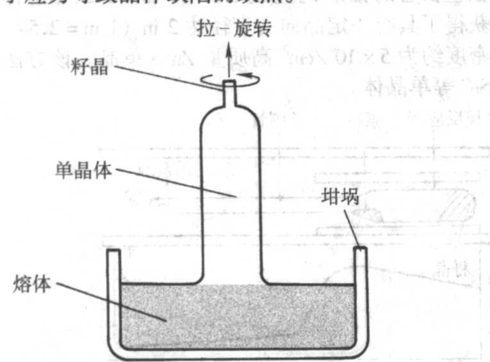


图 14.7-2　用直拉法制备晶锭的示意图

在用直拉法制备晶锭的过程中，坩埚中的熔硅始终保持在恒温状态。将籽晶与熔硅浸润后，一边旋转一边缓慢提升，即可使晶体沿籽晶逐渐长大。旋转是为了克服熔体中温度不均匀引起的非均匀凝固问题。非均匀凝固的一个严重后果是杂质的非均匀分布。

这种方法不仅用来拉制硅单晶和锗单晶，也用来拉制砷化镓等化合物单晶。但在拉制砷化镓之类含有高蒸气压组分的晶体时，通常用覆盖剂覆盖熔体，并在生长室内充以超过易挥发组分蒸气压的高压惰性气体，藉以有效抑制化合物熔体的分解，特别是抑制Ⅲ-Ⅴ族化合物中挥发性很强的Ⅴ族元素从熔体中挥发，避免造成组分偏离和拉制出晶体的解离。

覆盖剂应具备如下特点：

1）其密度应小于物料熔体的密度，以便在溶体表面形成覆盖层。

2）要有一定黏度并对坩埚和晶体有浸润性，以达到良好的覆盖密封。

3）应有良好的透明性，以利于对晶体生长过程的观察。

4）应有很高的纯度并不与坩埚和晶体发生反应，以免影响单晶质量。

5）其熔点应低于被拉制晶体的熔点。

高纯度 B_2O_3 具备了上述性能要求。作为覆盖剂已被广泛用于生产实际中。B_2O_3 一般都含有结晶水，使用前应在真空中进行加热脱水。

另外，常用的直拉法工艺中还有一种磁场直拉法。磁场直拉法是在直拉法生长单晶工艺的基础上，对坩埚内熔体施加一个强磁场，使熔体中产生的无规则热对流得到控制，简称 MCZ 法。与直拉法相比，除在单晶炉上附加一磁体外，所用的主体设备并无大的区别。采用 MCZ 技术能有效地抑制坩埚中的熔体热对流，从而可减少并能控制硅单晶中的氧含量，降低单晶的生长条纹和微缺陷密度等。

随着计算机控制技术的应用和发展，用直拉法可以比较容易地制得晶体结构完整性非常理想（无位错、无层错）、外形也非常规则的大尺寸等径单晶体，一根晶锭的重量往往高达数十千克。

尽管直拉法可以制备结构和外形都十分完美的半导体晶体，但其提纯效果不是十分显著。因为杂质分凝在这种方法中只能利用一次，而且，由熔体对石英坩埚内壁的溶解所引起的杂质沾污问题，对直拉法也是很难避免的。譬如，在硅的直拉工艺中，因为熔硅的化学反应性很活泼，熔体与石英坩埚壁的直接接触会引起熔体的沾污，尤其是氧，这就导致直拉单晶硅的氧含量总是偏高（$[O]<2\times10^{18}/cm^3$），这些氧杂质会使晶体在生长期间或生长后的热处理中产生氧施主或形成微缺陷。此外，直拉法通常采用环绕在石英坩埚之外的石墨加热器和碳毡保温系统来建立和保持原料熔化和晶体生长所必需的高温热场。在高温下，这些部件便成为晶锭的碳沾污源。对于用直拉法拉制锗单晶来讲，情况稍微好一些，由于熔融锗的化学反应性不太活泼，利用直拉法可以拉制出半导体级的高纯锗晶体。

1.3　区熔法

为了防止由于熔体与坩埚材料的化学反应造成的玷污，而发展了无坩埚拉晶工艺－悬浮区熔工艺，即区熔法。这种工艺对拉制硅单晶尤其合适。

用区熔法（或称浮区法）制备单晶硅的过程与区域提纯的过程十分相似，因而既无坩埚也无石墨加热器和碳毡保温系统，不同的是要在初始端（通常是下端）预置籽晶，如图 14.7-3 所示。该方法以多晶棒为原料，两端固定竖放于炉膛中。通常用一个可上下移动的水冷线圈套在多晶棒外，借以耦合高频电场，使被线圈环绕的一小段多晶棒因感应加热而升温至熔化。由于熔硅密度低（2.33 g/cm³）、表面张力大（0.72 N/m），加上高频电场产生的悬浮力的作用支撑着熔融硅，使之与硅棒牢牢地粘附在一起。只要熔区足够短，熔体靠表面张力就足以维持住自己，不会外溢坍塌，从而在多晶棒上形成一段局部的悬浮熔区。随着加热线圈沿一个方向的缓慢移动，悬浮熔区从棒的一端移向另一端，而熔区所过之处皆会按籽晶向重新凝结成单晶体。如果在线圈向上移动的同时，固定籽晶的籽晶杆也一边旋转一边向上跟进，还可生长出直径增大的晶锭。

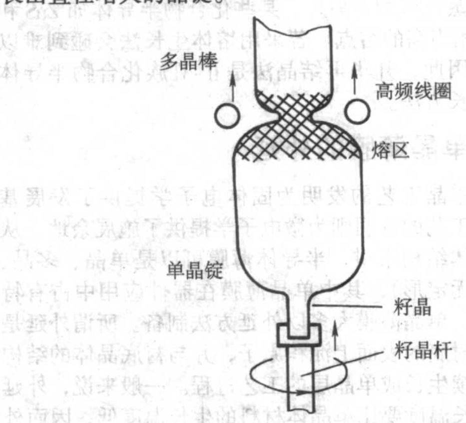


图 14.7-3　用悬浮区熔法制备晶锭的示意图

对于这种方法来说，由于熔体不与任何器物接触，炉膛内因熔区体积甚小也无须设置任何保温隔热系统，因而极大限度地避免了生长过程中杂质对晶体的沾污。

单晶的区熔生长很容易与材料的区域提纯结合起来，即将多晶棒经过多次区域提纯达到所需的纯度之后，才用籽晶加以引导进行单晶生长。这两个过程可以在一次装炉作业中完成，也可以分两次进行。

由于熔融锗的表面张力太小而不能维持熔区，因而悬浮区熔技术不太适合用来生长大直径的锗单晶。不过，采用区域均衡法能生长锗单晶。这一方法所用的装置与区熔提纯的设备大致相同。其过程是把经过提纯的锗棒装入石英舟中，石英舟要经用裂解诸如甲苯之类的碳氢化合物所得到碳黑进行涂敷处理，以防止熔料与舟壁沾润以及在舟壁上成核。用射频加热形成熔区。在石英舟的低端放入籽晶，使熔区在背离籽晶的方向移动，便生长出单晶。单晶的形状与舟的形状



相同。拉晶开始时，把一定量的掺杂剂加到熔区里。用这种方法可以获得沿锭长均匀的掺杂分布。

1.4　升华再结晶法

升华再结晶法的原理是物质受热获取热能后，在熔点以下可以不经过液态而直接由固态转化为气态并在一定温度条件下再重新结晶。早在 1950 年 Reynods 用 CdS 粉作原料，用该方法制备出大小为 3 mm×3 mm×6 mm 尺寸的 CdS 晶体块。1961 年 Piper 等人试验了各种物理气相输运工艺，并在此工作基础上成功地设计出如图 14.7-4a 所示的气相生长装置，图中下半部分表示出了相应装置的热场分布。采用一端有锥形的生长反应管，使其中的物料在设定的温度梯度下输运，通过移动生长管，使锥形端处的温度低于原料端的温度，随之在生长管的锥形端生长出单晶。之后采用此方法，在生长管的锥形处置放 2 in（1 in＝2.54 cm）大小的籽晶，获得了具有一定晶向的直径达 2 in（1 in＝2.54 cm）、腐蚀坑密度约为 $5\times10^4/cm^2$ 高质量 ZnSe 单晶。该方法也适合生长 SiC 等单晶体。

图 14.7-4　升华再结晶实验装置及热场分布示意图

生长Ⅱ-Ⅵ族和其他化合物半导体晶体时需要注意之处，是在晶体生长过程中必须维持两组元的相近蒸气压，把易挥发的元素源单独放置，单独控制其蒸气压，使之与另一组元素的蒸气压相同，这样可确保化合物晶体组分的化学配比准确性。图 14.7-4b 所示的装置正是为满足这一要求而设计的。与一般锥形管的主要差别是在生长反应管中设计了一个长侧管，用来放置容易挥发的元素，以便对其蒸气压进行控制。

所有Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体的组成元素，在其熔点时都具有相当高的蒸气压力。另外，某些化合物半导体如 ZnS 和 CdS 等均具有相当高的熔点。若采用熔体生长法会碰到难以克服的困难。因此，升华再结晶法是Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体最为理想的生长方法。

2　半导体单晶薄膜的外延

如果说，单晶工艺的发明为固体电子学提供了发展基础，那么薄膜工艺的发明则为微电子学提供了施展余地。从薄膜材料的晶体结构来讲，半导体薄膜可以是单晶、多晶、微晶或非晶（无定形），其中单晶薄膜在器件应用中占有特别重要的地位。单晶薄膜大多以外延方法制备。所谓外延是指一种在单晶衬底的表面上淀积原子，并与衬底晶体的结构按一定关系继续生长成单晶层的工艺过程。一般来说，外延单晶薄膜的生长温度要比单晶体材料的生长温度低，因而外延单晶薄膜的光电性能较相应的体单晶更好。另外，在薄膜的外延工艺中，可以按照器件制作需要，通过可控掺杂来获得具有不同导电类型和杂质浓度的薄膜，容易形成 PN 结或异质结。因而一般的半导体器件，其中包括许多薄膜型传感器，大多都是在外延薄膜上制备的。所以，半导体单晶薄膜的外延生长在传感器材料的制备占有十分重要的地位。

单晶薄膜的制备跟半导体单晶锭制备一样也需要籽晶的引导。对单晶薄膜的生长来说，籽晶就是与生长薄膜具有相同或相近晶体结构的单晶片。因此，半导体薄膜的外延生长一般都是以半导体单晶片作为衬底。

2.1　同质外延与异质外延

根据外延层与衬底材料的异同，可将外延分成两类：一类是外延层与衬底属同种材料，称为同质外延，如在硅衬底上外延生长硅薄膜就属于同质外延；另一类是衬底材料与外延层性质不同，则称其为异质外延，如红外探测器用的 HgCdTe/CdZnTe 结构和用于高温传感器的 3C-SiC/Si 结构等。制备这种薄膜的工艺被称为异质外延工艺。

外延生长有三个基本条件：一是吸附原子必须有较高的表面扩散速率，这就应当选择合适的外延生长温度和淀积速率；二是要求衬底表面清洁、光滑、化学稳定性好，这就要求选择合适的衬底洁净处理工艺；三是衬底与薄膜之间应该具有结晶相容性，即两者既要满足晶格匹配，也要满足热匹配。其原因主要是如果两种材料的晶格失配过大，可导致在外延层和衬底的界面出现高密度的失配位错，而热膨胀系数的差异会对外延薄膜引起应力损伤，这些情况都对后续器件的制作不利。所以，晶格常数和线膨胀系数是在半导体材料异质外延时首先应予考虑的两个关键参数。当然，在传感器制备的具体工艺中，还有许多有待考虑的特殊细节，在此不再详述。表 14.7-1 中列出了部分传感器常用半导体材料的晶格常数和线膨胀系数。

表 14.7-1　与传感器有关外延衬底材料及其性能

名称	化学式	晶体结构	晶格常数 /nm	线胀系数 $/10^{-6}K^{-1}$	名称	化学式	晶体结构	晶格常数 /nm	线胀系数 $/10^{-6}K^{-1}$
锗	Ce	金刚石	0.5 547	6.0	砷化镓	CaAs	闪锌矿	0.56 419	5.73
硅	Si	金刚石	0.54 301	2.6	磷化镓	CaP	闪锌矿	0.54 512	5.3
碲化镉	CdTe	闪锌矿	0.6 481		磷化铟	InP	闪锌矿	0.58 68	4.5
硒化铅	ZnSe	闪锌矿	0.5 668	7.0	锑化镓	GaSb	闪锌矿	0.60 95	6.7
硫化铅	PbS	岩盐	0.594	20.2	尖晶石	$MgAl_2O_4$	立方系	0.80 83	7.45
硒化铅	PbSe	岩盐	0.612		碳化硅	3C-SiC	闪锌矿	0.436	

续表 14.7-1

名称	化学式	晶体结构	晶格常数 /nm	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	名称	化学式	晶体结构	晶格常数 /nm	线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$
碲化铅	PbTe	岩盐	0.649	19.8	镉锌碲	CdZnTe	闪锌矿	0.647 7	
蓝宝石	α-Al_2O_3	六方系	$a=0.475\ 8$ $c=1.299\ 1$	$a=7.28$ $c=8.11$	碳化硅	6H-SiC	立方系	$a=0.308$ $c=1.512$	

外延生长是一种制取单晶薄膜的技术，常见的薄膜外延方法有气相外延、液相外延、分子束外延和原子层外延等。

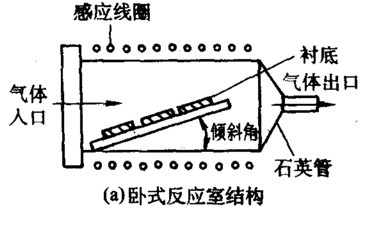
2.2　气相外延

气相外延利用化合物气体在适当高的温度下通过热解或置换等化学反应产生晶体生长所需要的物质源。如果在气体中按适当比例掺入杂质气体，生长出来的外延层即含有适量的杂质而具有希望的导电类型和电阻率，改变掺杂气体的性质和比例，即可实现对外延层导电类型和杂质浓度乃至浓度梯度的有效控制。因此，气相外延为半导体器件的制造提供了很大的灵活性。

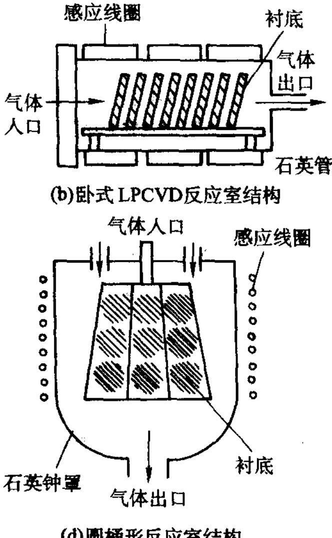
对硅外延，应用最广泛的气相外延方法是化学气相淀积(CVD)。CVD 方法设备简单，薄膜生长的各种参数较容易控制，重复性好。但 CVD 所生长的薄膜不一定是单晶，严格地讲，只有生长的薄膜是硅单晶膜的 CVD 才可被称为是硅的气相外延。

硅的气相外延生长是在高温下使挥发性强的硅源与氢气发生反应或热解，通过对工艺参数的控制，使生成的硅原子在单晶硅衬底上淀积并按衬底取向生长成外延层。通常使用的硅源是 SiH_4、SiH_2Cl_2、$SiHCl_3$ 和 $SiCl_4$ 等硅化物。这些硅源因其性质上的差异而导致硅外延生长的结果不同。$SiHCl_3$ 和 $SiCl_4$ 常温下是液体，外延生长温度高，但生长速度快，易纯制，使用安全，所以它们是较通用的硅源，特别是 $SiCl_4$，早期使用更广泛些。但近年来使用 SiH_2Cl_2 和 $SiHCl_3$ 的逐渐多起来。SiH_2Cl_2 在常温下是气体，使用方便，用其作硅源的反应温度比用 $SiHCl_3$ 和 $SiCl_4$ 作硅源的反应温度都低，是近年来逐渐扩大使用的硅源。大体上说，如果所用氯硅化物的分子中每有一个氯原子被氢原子所取代，使用这种氯硅化物作源的外延温度就会降低 50℃左右。因此，采用 SiH_4 气体作硅源进行硅外延，其最大的特点在于降低反应温度的幅度最大。由于一般情况下都要求外延层的电阻率远低于衬底电阻率，降低衬底温度可以减少杂质从衬底向外延层的反扩散，从而也减轻了衬底杂质对外延层特性的影响。另外采用 SiH_4 作硅源，不会产生如 HCl 这样的腐蚀性气体，而且可得到杂质分布陡峭的外延层。现在，硅单晶薄膜一般都是采用热分解 SiH_4 的方法进行外延生长，其反应温度比采用其他硅化物作源要低，而且装置也大为简化。在使用 SiH_4 进行硅单晶薄膜的外延生长时，为了控制外延层的电特性，通常使用液相或气相掺杂法。作为 n 型掺杂剂的有 PCl_3、PH_3 和 $AsCl_3$，而作为 p 型掺杂剂的有比 BCl_3、BBr_3 和 B_2H_6 等。但应该注意，使用 SiH_4 气体作硅源，要求生长系统具有良好的气密性，否则会因漏气而产生大量的外延缺陷。同时，SiH_4 在高温和高浓度下易发生气相分解而生成粉末状硅使外延无法进行，因此，在外延过程中，需要对反应温度和 SiH_4 浓度等工艺参数进行合理控制。

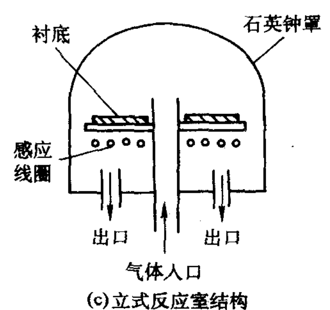
硅外延生长设备装置主要由四部分组成，即源气产生系统、气体输运及控制系统、可控加热系统和反应器系统（反应室）。其中，用于硅外延的常见反应器有立式和卧式两种。加热方式可采用射频加热或红外辐射加热。图 14.7-5 示出了最常见的几种气相外延反应室的结构示意图。可以看出，这些反应器均可进行多片生长，而且衬底可有不同的放置方式，气流方向也各不相同，从中可以领略气相输运过程的复杂性。图 14.7-5 (a) 和 (c) 所示的反应器在实验室被较多采用，而 14.7-5 (b)、(d) 所示的反应器在工业生产中被较多采用。例如，利用图 14.7-5 (d) 所示的筒式反应器，每炉可装 20～40 个硅片，在常压下采用 $SiCl_4$ 或 SiH_2Cl_2 作源，生长温度超过 750℃，外延薄膜生长速度约为 0.1 μm/min。利用图 14.7-5 (b) 所示的低压化学气相沉积 (LPCVD) 反应器，可在 450～650℃、1.33×10^{-1}Pa 下采用 SiH_4 进行低压外延生长。由于生长温度低，对于降低杂质扩散和杂质污染都是有利的。低压外延也可进行多片生长，每炉可装 10～35 片衬底，但外延生长速度低于常压氯硅化物外延工艺中的生长速度。



(a)卧式反应室结构



(b)卧式 LPCVD 反应室结构



(c)立式反应室结构

(d)圆桶形反应室结构

图 14.7-5　常见的几种气相外延反应室结构示意图



随着晶片不断增大，目前倾向于单片生长炉，因为随着IC线条特征尺寸的缩小，外延膜的厚度越来越薄。大直径晶片的多片生长炉在设计和制造方面都会产生许多难题。采用单片反应器可用红外灯对衬底快速加热（升降温速度达50℃/s），外延膜生长时间只有几秒，因而减少了杂质重新分布的可能。这种单片反应器被称为快速热CVD（RTCVD）系统。

砷化镓和其他半导体薄层的气相外延装置与上述硅的外延装置大同小异。但是，像砷化镓这样在气化过程中易于分解的化合物，直接向生长界面输运生长源是不大可能的。与硅、锗等元素半导体薄膜的外延生长不同，砷化镓之类的化合物半导体薄膜不能靠热解或还原反应进行气相淀积，而要靠在生长界面附近即时合成的化合物分子进行淀积。例如，利用

$$As_4 + 4Ga = 4GaAs \qquad (14.7\text{-}1)$$

淀积砷化镓，这里镓组元是通过岐化反应

$$3GaCl = 2Ga + GaCl_3 \qquad (14.7\text{-}2)$$

即时获得的，而砷组元是通过砷烷的热分解反应

$$4AsH_3 = As_4 + 6H_2 \qquad (14.7\text{-}3)$$

即时获得的。用这种方法进行砷化镓气相外延的温度一般在650～850℃之间。

用金属有机化合物作源进行化合物半导体薄膜的气相外延，即MOCVD，随着半导体超晶格研究的深入而越来越受到普遍重视。许多不能形成稳定氢化物或卤化物的元素，却可以形成具有适当蒸气压且比较稳定的金属有机化合物。如果改变其有机链或有机组成，还可以进一步提高其蒸气压，使之可凭借普通输气系统进入气相外延反应室。这种方法广泛用于在绝缘衬底上进行Ⅲ－Ⅴ族化合物或Ⅱ－Ⅵ族化合物的异质外延。例如，利用三甲基镓（TMG）生长砷化镓

$$(CH_3)_3Ga + AsH_3 = GaAs + 3CH_4 \qquad (14.7\text{-}4)$$

MOCVD的气相掺杂也常常使用杂质元素的金属有机化合物作掺杂剂。

MOCVD已经成为多用途的外延生长技术，生长的材料非常广泛。如Ⅲ－Ⅴ族化合物，包括GaAs、GaP、$GaAs_{1-x}P_x$、$GaAs_{1-x}Sb_x$、GaSb、AlAs、$Ga_{1-x}Al_xAs$、InAs、InP、$Ga_{1-x}In_xAs$、InSb、$InAs_{1-x}Sb_x$；Ⅱ-Ⅵ族化合物，包括窄带隙CdHgTe和宽带隙ZnSe以及ZnS、ZnTe、CdS、CdSe；宽带隙Ⅰ-Ⅲ-$Ⅵ_2$族材料，包括$CuGaS_2$、$CuGaSe_2$、$CuAlS_2$及其合金；Ⅳ-Ⅵ族化合物，包括PbTe、$Pb_{1-x}Sn_xTe$、PbS、PbSe、GaN、AlN和高温超导薄膜等。传感器应用中的许多材料，都可以利用MOCVD来制备。

外延薄膜需要满足的材料参数包括组分、厚度、载流子浓度及其剖面分布等。这些参数的获得主要依赖于对工艺参数的控制。这些工艺参数包括各个源物质的温度、各种源气的气体流量，淀积温度等。由于各种源物质的挥发性能不同，它们在随后的化学反应中的行为也可能不一样，在衬底表面的吸附-解吸性能也有一些差异，因而对这些材料性能和行为的研究就构成了新的外延结构开发中的主要课题。

2.3　液相外延

液相外延是将衬底晶片浸没在外延材料的低温熔体中生长单晶薄膜的一种薄膜生长方法，在需要避免使用高温条件的时候特别有用，因而在GaAs等Ⅲ-Ⅴ族化合物及其相关固溶体的制备中广为应用。由于混合物可能比它的某个组成物质的熔点低得多，因而可以利用这一热力学特性来实现晶体薄膜的低温生长。譬如，GaAs的熔点是1 237℃，而富镓的GaAs（砷化镓与金属镓的混合物）的熔点则会随着镓含量的增加而明显降低。将砷化镓或具有相同晶体结构的其他晶片作为籽晶浸没于低温富镓砷化镓熔体（或称砷化镓的镓溶液中）之中，随着温度的缓慢降低，就会有砷化镓从这溶液中离析出来，并沿衬底表面生长一层新的砷化镓晶体。随着砷化镓的析出，混合物中镓的比例越来越高，其熔点也就越来越低，砷化镓的外延生长也就会持续进行下去，直到最后几乎只剩下金属镓。

Ⅲ价元素镓和铟的熔点都相当低，分别只有30℃和157℃，富镓的镓化合物和富铟的铟化合物都会因之而降低熔点，因而液相外延法比较适合于镓和铟的化合物薄膜的制备。

液相外延有倾覆法、浸渍法和滑动法等多种形式。其中，滑动法是目前最广泛使用的一种方法。它特别适宜于多层结构生长。图14.7-6中画出的是一个可生长四层结构的滑动法外延薄膜装置。由高纯石墨制成的滑槽与其下方的石墨托板可相对沿轴向滑动，石墨滑槽由四个溶液池组成，每个池中装有不同组分或不同掺杂的溶液，因而四个外延层也是不同的。每一层的厚度可由与各池溶液的接触时间确定。

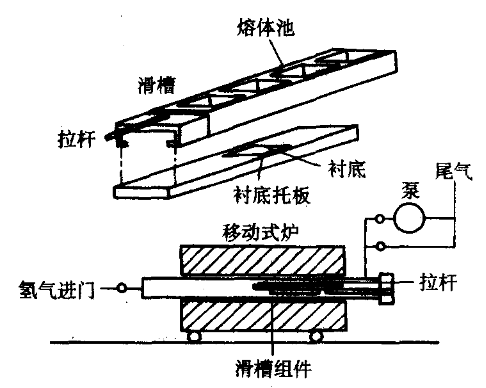


图14.7-6　滑动法外延薄膜装置示意图

倾覆法只适于单层外延；浸渍法虽可进行多层外延，但厚度均匀性不太理想；滑动法可用于多层外延，且厚度均匀性也较好，而且也可进行多片生长。

使用液相外延可以避免高温生长时难以避免的杂质沾污，当外延层与衬底包含有不同导电类型的杂质，甚至本身就是两种不同的材料时，衬底原子或其中的杂质原子不会以扩散方式进入外延层中。液相外延的另一个特点是生长速率低，薄层厚度易于精确控制，因而适合于生长亚微米以下的极薄层。只要能够在生长过程中灵巧地将衬底在不同的生长源之间进行倒换，就可以精确控制多层结构中每一层的组分和厚度。当然，也正是因为生长速率低，用液相外延往往不大容易获得较厚且结构完整的外延层。此外，液相外延不像气相外延那样容易在生长过程中随时改变生长源内的杂质浓度，因而也就不容易随心所欲地建立外延膜中的杂质浓度梯度。

2.4　分子束外延

分子束外延（MBE）是在超高真空中通过分子束或原子束将生长物质输运到衬底表面生长单晶薄层的一种晶体外延方法，是在20世纪70年代发展起来的一种单晶薄膜生长新技术，最初用于砷化镓等Ⅲ-Ⅴ族化合物及其固溶体薄膜的外延生长。

MBE设备的基本构成及其核心部分示意图描绘于图14.7-7中。从本质上看仍是一个电子束蒸发系统。事实上，固体源MBE的物理基础就是真空蒸发，但常规的真空蒸发淀积设备和工艺无论是在材料纯度方面，还是晶体结构的完



整性方面，都达不到生长半导体单晶薄膜的要求，且方法本身也不易控制。随着超高真空工艺的发展、生长源设计方法和控制方法的进步以及外延衬底的净化技术和蒸发工艺的改进，常规蒸发淀积法已不能克服上述不足，结果便发展成分子束外延。

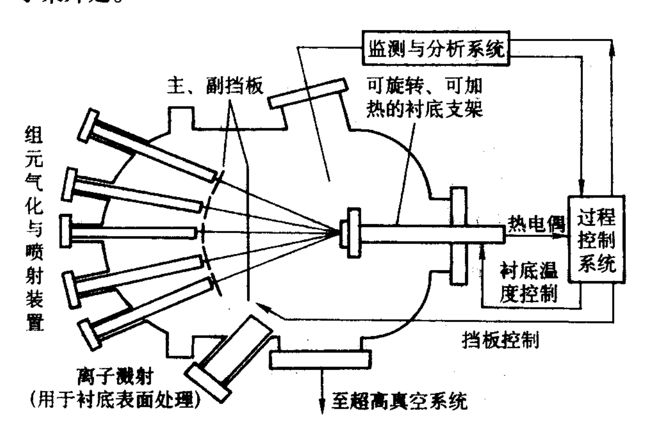


图 14.7-7 分子束外延装置示意图

一个 MBE 系统至少要有真空系统、生长源供给系统、衬底加热系统和生长过程的监测、分析和控制系统等几部分。其真空系统由多个功能不同的真空泵组成，分级抽空，同时还要加高温烘烤和液氮冷阱，以提高抽空速率和保证极限真空度的实现。生长源供给系统由多个原料气化与喷射装置组成，每一个装置管一种组元，不管是化合物的组成元素还是掺杂元素。

在生长室里的真空度达到 10^{-8} Pa 左右的超高真空标准之后，源材料及掺杂剂分别在不同的坩埚内以不同的功率加热，以产生流密度比例适当的分子束或原子束，然后同时向衬底喷射。在衬底温度适当时（对 GaAs 只需 450～480℃），即可实现外延生长。

与气相外延相比，MBE 的掺杂过程没有多大差别，但可供选用的杂质要多得多，且掺杂浓度的分布可以得到更精确的控制，因为每一种组元的分子束流密度都可以独立地得到精确调节和控制。

MBE 使用的衬底温度一般在 400～900℃之间，生长速率为 0.001～0.3 μm/min，视材料而定。由于温度低、生长速率也低，一些通常用气相外延和液相外延都无法实现的杂质分布和特殊材料，可以用 MBE 来制备。特别是一些新型器件经常采用的量子阱结构或多量子阱结构，因其薄层厚度须小于电子的平均自由程（一般不超过 10 nm），用气相外延和液相外延来制作的精确度很差，因此特别适合用 MBE 制作。

MBE 工艺无疑是外延薄膜生长的最精确和最佳工艺，但它的缺点是设备昂贵。在过去，MBE 主要用于研究开发或试制具有特殊复杂结构的外延薄膜。进入 20 世纪 90 年代，出现了一些可用于批量生产的 MBE 系统，如可容纳 15 个滑槽的样品架，每个滑槽可装 4～9 枚 ϕ100 mm 衬底。目前，一些半导体器件（如光盘驱动器用的激光二极管、霍耳元件、HEMT 等）已用 MBE 工艺成功地进行批量生产。在传感器领域，用于双波段探测器的 nppn 结构的 MCT 外延材料已由 MBE 工艺生长并获得成功，而且已经实际应用。一个最新的报道表明，用 MBE 工艺制备 npn 结构双波段 IR 探测器已成为一个成熟工艺，其 n 型吸收层组分偏差可小于 0.2%，平均位错密度小于 $5\times10^{9}/cm^{3}$，成品率超过 95%。用这种工艺制备的外延片已成功地用于 128×128 像元多光谱 IR 焦平面列阵。

2.5 原子层外延

在分子束外延、化学气相淀积、金属有机化合物气相淀积中，采取措施使原子或分子一层一层地在衬底上沉积的过程被称为原子层外延（ALE）。如淀积的是一层一层分子，也可把它称为分子层外延（MLE）。

1980 年，有人采用 ALE 方法在玻璃衬底上生长成大面积 ZnS 单晶膜，这一结果立刻引起人们的广泛重视。按照传统的薄膜沉积方式，由于玻璃为无定形结构，在其上只能沉积多晶膜或非晶膜，在玻璃上生长出单晶薄膜，开创了单晶薄膜生长的新天地。以 ALE 方法生长 ZnS 单晶膜为例，ALE 可分为两种：以元素气体的方式沉积和以化合物的方式沉积。前者的例子是用 Zn 和 S 的气相沉积，后者的例子是用 $ZnCl_2$ 和 H_2S 气相进行沉积。其中的关键是要用反射高能电子衍射（RHEED）等方法监测生长过程中单层原子或分子是否已铺满衬底，如已铺满衬底，则改变为另一种气体。

两种 ALE 的生长机制是不同的。以元素方式沉积时只需保证元素能以二维形式生长，而以化合物沉积时除了应保证化合物能按二维形式生长外，还要保证化合物之间的反应能充分进行，如保证

$$ZnCl_2 + H_2S \longrightarrow ZnS + 2HCl \qquad (14.7\text{-}5)$$

能充分进行。

用 ALE 方法外延生长 CdSe 的研究表明：在温度为 280℃ 的条件下，在 CdSe 衬底上生长的 CdSe 单晶膜的质量优于衬底。而且，有人用分别含有 Zn、Se、Te 的三种气源制备了用于蓝色发光管的 ZnSe/ZnTe 应变超晶格材料，RHEED 原位监测显示，ZnSe 在 50 层前是岛状生长，100 层时趋于平坦，200 层以上为单原子层生长。

和 MBE 相比，ALE 的生长温度更低，有利于生长突变的界面。因此，ALE 近年来得到人们的重视。ALE 的缺点是实验条件要求更高，生长速率较慢。

目前，已用 ALE 法制备了 ZnTe、ZnS、ZnSe、CdTe、CdMnTe、CdHgTe、GaAs、AIAs、InP、InAs 等半导体膜和 Al_2O_3、TaO_5 等氧化物膜。

3 其他薄膜材料制备技术

单晶薄膜主要靠外延方法来获得，且对衬底材料和生长温度等条件都有比较严格的要求，这些已在上一节中介绍。本节介绍除单晶之外的其他薄膜材料的一些制备方法。由于不再要求薄膜为单晶结构，在薄膜生长中也就不需要籽晶的引导，对衬底材料一般没有特殊要求，对温度等其他工艺条件的限制也比较宽松。因而对这类薄膜材料的制备来讲，可以选择的制备方法非常多。

在与传感器相关的薄膜制备方法中，以气相淀积法最为常见。其中包括物理气相淀积法（PVD）和化学气相淀积法（CVD）。物理气相淀积中通常主要发生的是物理过程，而化学气相淀积中包含了化学反应过程在内。

3.1 物理气相淀积法

物理气相淀积是一种将固态或液态物质首先汽化为原子或分子形态，然后通过真空或低气压环境传输到基底并凝聚下来形成薄膜的技术。一般来说，只要是固体材料都可以利用物理气相淀积的方法进行薄膜沉积。物理气相淀积可广泛用于单质薄膜、化合物薄膜、合金薄膜、聚合物薄膜的制备，典型的淀积速率为 1～10 nm/s，厚度从几纳米到几十微米，淀积温度从室温到 500℃，淀积真空度一般为 $10^{-2}\sim10^{-5}$ Pa。物理气相淀积主要包括真空热蒸发、溅射淀积和离子镀技术等。



(1) 真空蒸发

真空蒸发镀膜（简称蒸镀）的基本原理是在一定的真空条件下加热被蒸镀材料，使其熔化（或升华）并形成由原子、分子或原子团组成的蒸气，凝结在基底表面成膜。蒸镀是一种发展较早的镀膜技术，方法简单经济，已经在光学、微电子学、磁学、装饰、防腐蚀等方面得到了广泛应用。

单纯的蒸镀淀积方法有其固有的缺点，即到达基底表面的粒子能量低，平均动能一般小于 1 eV，因而在基底（基片）表面的迁移率较低，导致所形成的薄膜密度低，与基底的附着强度较差。为了改善薄膜的显微结构及其与基底的附着强度，开发了用离子束辅助或等离子体辅助的辅助蒸发镀膜技术。根据加热方式的不同，蒸发镀膜又可分为热蒸发、电子束蒸发、激光蒸发和反应蒸发等。

1) 电阻加热蒸发　各种形状的电阻丝及金属箔舟是最简单的加热源。如果蒸发材料容易与电阻加热体发生浸润，可采用加热丝作加热体；反之，则采用箔舟加热器做加热体。常用加热材料为熔点高、蒸气压低的难熔金属，如钨、钼、钽、铂、镍等。丝状和箔状加热体通常用 50 V 以下电压、数十至数百安培大电流供电。当然，由于新材料和加工技术的不断发展，出现了多种新型加热器，如 BN、Al_2O_3 和石墨等。可以利用这些新加热器根据应用需要替代电阻丝。此外，有些特殊工艺要求用电阻丝进行闪烁蒸发。

2) 电子束蒸发　用电子束加热水冷铜坩埚中的蒸发材料使其熔融或升华并凝结在基底表面成膜。电子束加热有两个主要优点：蒸发材料基本不受限制，因为电子束功率密度高，蒸发速率调节范围宽；利用水冷坩埚或蒸发材料局部蒸发，可避免容器材料的蒸发和容器材料与蒸镀材料之间的反应，得到高纯度薄膜。

3) 激光蒸发　激光加热是利用大功率激光的热效应使材料蒸发成膜。由于脉冲激光能使能量在空间和时间上高度集中，譬如准分子激光器可输出脉宽 25 ns 左右的巨脉冲，每个脉冲能量可达几个焦耳，脉冲峰值功率高达 100 MW。当这束激光被透镜会聚到一个点上，能量密度可高达 1 000 MW/cm^2 以上。如此高的能量密度，可导致激光斑点处材料瞬时升温汽化，靶材的汽化也与常规加热下的汽化过程不同，表现在材料的一致汽化。被激光加热的一个小体积内，所有组分迅速汽化而基本不出现分馏现象。激光蒸发的最大特点是可以精确地控制膜厚，具有淀积纳米薄膜的能力。脉冲激光淀积薄膜的主要缺点是淀积面积小，薄膜厚度和组分均匀性差。

4) 反应蒸发　这是一种在活性气体气氛中蒸发固体材料，使活性气体的原子、分子和从蒸发源蒸发出来的金属原子、低价化合物分子在基底表面或表面附近的气相中发生反应而淀积化合物薄膜的方法。反应蒸镀适用于制备在高温蒸发过程中易发生热分解的材料，如 Al_2O_3、SiO_2、TiO_2 等。这些材料用常规蒸镀方法会因为高温失氧而难以达到需要的化学配比。通常在空气或氧气中蒸发 SiO、Al、和 Ti 以分别制取 Al_2O_3、SiO_2 和 TiO_2 薄膜。除此以外，在 CH_4 气氛中蒸镀 Si、Ti 可得到 SiC、TiC 薄膜。在 N_2 中蒸镀 Ti、Zr、Al，可得到 TiN、ZrN 和 AlN 薄膜。

(2) 溅射淀积

溅射淀积是用高能粒子轰击靶材，使靶材中的原子溅射出来，淀积在基底表面形成薄膜的方法。溅射原子比蒸发原子的动能大，平均能量为 5～10 eV。根据电极的结构，相对位置以及溅射镀膜的过程可以分为二极溅射、磁控溅射、射频溅射、离子束溅射和反应溅射。

1) 二极溅射　又称为阴极溅射。真空室中只有阴极和阳极，阴极上装有被溅射材料，接负高压（直流二极溅射）或接电容电感耦合端（射频二极溅射），阳极通常接地。根据靶的几何形状以及与基底的相对位置又分为平板型二极溅射和同轴型二极溅射。二极溅射淀积速率较低，由于高能二次电子轰击基底，基底温度较高。

2) 磁控溅射　是在二级溅射中增加一个平行于靶表面的封闭磁场。在溅射过程中正交的电磁场形成一个平行于靶面的束缚区，来自靶表面的二次电子落入束缚区内，按螺旋轨道运动，使电子到达阳极的行程大大加长，在与气体原子频繁碰撞时产生大量离子，离子被加速轰击阴极，实现高速率溅射。磁控溅射镀膜的特点是，溅射原子的离化率比较高，靶的功率密度大，淀积速率比二极溅射提高一个数量级以上。由于磁控溅射靶上施加的电压相对二极溅射低，等离子体被电磁场束缚在阴极附近的空间中，从而抑制了高能带电粒子轰击基底，因此对基底造成的损伤小，同时可避免基底温度的过度升高。

3) 射频溅射　对介质或半导体材料靶，当靶上加直流负电位时，由于离子正电荷在靶面上积累，因而不能进行溅射。如果将直流电源改换成射频电源，通过耦合电容加到靶上，则对介质靶、半导体靶均可实现高速率溅射。

4) 反应溅射　溅射薄膜中通入反应气体可实现反应溅射。如果靶是化合物，溅射时由于靶材遭受离子轰击易导致化合物分解，从而使形成薄膜的化学配比发生改变。如果除了溅射气体外再加入一定量的反应气体，即可以保证组分的化学配比不变。如果靶材本身是纯金属、混合物或合金，通入溅射气体和反应气体，通过溅射合成得到化合物膜。溅射膜的组分比例主要靠反应气体的分压来加以控制。对含有易挥发组元的化合物宜采用反应溅射法。

5) 离子束溅射　离子束溅射的基本原理是利用离子源产生一定能量的离子束轰击置于高真空中的靶材，使其在基底成膜。离子源不仅可以用于溅射，而且可以用于辅助淀积，在淀积过程中，离子束对基底和形成的薄膜进行轰击，可以改善薄膜的性能。离子束溅射的优点是：真空室真空度高，因此能形成高纯度薄膜；靶和基底都不受等离子体的影响，工作参数可独立控制；靶和基底可以保持等电位，靶上释放出的电子或负离子不会对基底产生轰击作用，因此基底可以保持比较低的温度，膜的组分不会偏离靶的组分。

溅射在半导体工艺中的应用不比蒸发少。ZnO、CdSe、CdS 光电子器件以及碲化物红外探测器等许多实用器件都是用溅射法制造的，许多半导体器件的绝缘层、钝化层和欧姆电极也是用溅射法来制作的。除了淀积，溅射法还可用来清洁衬底、刻蚀图形，这是其他淀积工艺都无能为力的。

(3) 离子镀

利用等离子体进行蒸镀的方法称为离子镀。它的原理是将低压气体引入真空蒸镀装置内，外加一电场，使气体产生等离子体，气体分子（原子）的电离电压比其他蒸发元素的分子（原子）的电离电压高，所以在等离子体内由于碰撞作用而发生电荷交换，结果使蒸发粒子电离。在离子镀中，由于蒸发粒子含有许多离子，使粒子加速和集束，从而提高了薄膜在基片上的致密性。离子镀比以往使用的真空蒸镀法有更广泛的应用。产生等离子体的方法有直流放电法、活性反应法、射频放电法等多种。

1) 直流放电法　在直流放电离子镀装置中，基片为阴极，蒸发源为阳极。把气体导入装置内，气体压力保持在 133.32×10^{-2} Pa。当加直流电场时，产生直流辉光放电形成等离子体。蒸发粒子与气体离子和低速电子碰撞，一部分粒子变成离子和激发粒子，出现蒸发元素特有的激发光，离子离开基片附近的负电位暗区，被加速运动，获得动能，最后沉积在基片上。在这一过程中，由于 Ar 等惰性气体离子清洗基片表面，或者使沉积于基片上的薄膜溅射、破坏，造成基片温度升高。这样，当沉积速率高于溅射速率时，在基片



上就有薄膜生长。实际中是通过控制气压和蒸发速率来制备薄膜的。

2）活性反应法　在离子镀膜过程中，向真空室导入反应气体如 O_2、N_2、CH_4 等，并通过各种放电方式使蒸发粒子与反应气体作用使其活化，加速它们之间的反应，在基底表面获得所需化学配比的化合物膜。活性反应蒸镀的优点是：电离增加了反应物的活性，在较低温度下就可获得附着性能良好的化合物膜层；调节或改变蒸发材料的蒸发速率和反应气体压力，可以制备具有不同配比、不同结构、不同性质的化合物膜。

3.2　化学气相淀积法

化学气相淀积（CVD）是一种化学气相生长法，是为区别于物理气相淀积而定义的。这种方法是把含有构成薄膜元素的一种或几种化合物、单质气体供给基片，借助气相作用或在基片表面上的化学反应生成所要求的薄膜。采用 CVD 法制备薄膜是近年来在电子科学及相关领域中应用比较成功的一种工艺方法，可以用于生长元素半导体和各种化合物半导体薄膜材料及一些固溶体材料，如在传感器中最常用的 Si、Ge、GaAs、ZnO、Al_2O_3、SiC、CdS、CdSe、SnO_2 及 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 和 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 等薄膜材料几乎都可用 CVD 法来制备。在 CVD 工艺中，所涉及的化学反应大体有热分解反应、氧还原反应、复合还原反应、金属还原反应、氧化反应和水解反应等。根据淀积对象选择相应的反应源气及适当的外界条件，如温度、气体浓度、压力等工艺参数，即可制备各种薄膜。通过对不同工艺条件和参数的调整和控制，可以获得多晶、微晶或无定形薄膜材料。

（1）影响 CVD 薄膜生长的主要因素

影响 CVD 薄膜生长的主要因素有源气的选择、气体的组成以及温度和压力等。

1）源气的选择　常用的源气体包括卤化物、碳化物、金属有机化合物、氢化物等，一般来说用于化学气相淀积的源气体应该具备如下特性：在室温下是稳定的；在低温下具有较高的蒸气压，便于输送到反应区，而且在输运管道不发生冷凝；便于提纯；在反应过程不发生副反应。

2）气体的组成　气体成分是控制薄膜生长的主要因素之一。在 CVD 反应体系中使用了多种气体，如源气体、氧化剂、还原剂、载气等。为了制备优质薄膜，各种气体的配比应予以精确控制。对于利用热解反应制备单质材料薄膜，气体的浓度控制关系到生长速度。例如，采用 SiH_4 热分解反应制备多晶硅，700℃时即可获得最大的生长速度，加入稀释气体氢，可减缓热解反应，使最大生长速度的温度升高到 850℃左右。

3）压力　CVD 制膜可采用封管法、开管法和减压法三种。其中封管法是将预先放置好的材料在石英或玻璃管内生成一定的薄膜。开管法是将源气体向反应器内吹送，保持在一个大气压的条件下成膜（常压 CVD），由于气源充足，薄膜生长速度较大；但缺点是成膜的均匀性较差。减压法又称为低压 CVD，在减压条件下，随着气体供给量的增加，薄膜的生长速率也随之增加。

4）温度　温度是影响 CVD 制膜生长的主要因素。一般而言，随着温度升高，薄膜生长速率也随之增加，在达到一定温度后，速率增加缓慢。通常要根据源气体和气体成分及成膜要求设置 CVD 温度。

（2）化学气相淀积的分类

化学气相淀积按照化学反应中能量获得的方式，可以分为热化学气相淀积、等离子体增强化学气相淀积、激光化学气相淀积和光化学气相淀积。其中，热化学气相淀积是比较传统的，同时也是最为基本的化学气相淀积技术，如制备单晶薄膜的气相外延其实就是一种热化学气相淀积。等离子体增强化学气相淀积、激光化学气相淀积和光化学气相淀积是新发展起来的化学气相沉积技术。

1）热化学气相淀积　热化学气相淀积（热 CVD）的特征是通常需要 800 ~ 1 000℃的高温反应区，加热方式有电阻加热、高频感应加热、辐射加热或者几种加热方式的组合加热。

按加热方式，热 CVD 有热壁 CVD 和冷壁 CVD 之分。热壁 CVD 实际上是电阻加热的等温炉。首先将需要镀膜的基底装入反应炉，然后将反应炉的温度升到理想的水平，引入反应气体在基底表面淀积薄膜。热壁 CVD 的优点是适合批量生产，温度控制精度高。其缺点是淀积不仅发生在基底上，而且也发生在反应室的器壁上，因此，需要对反应室器壁进行定期清洗，或者在淀积室内壁配置可更换的内衬。冷壁 CVD 主要是通过感应和辐射对需镀膜的基底直接加热。由于大多数 CVD 反应都是吸热的，因此，淀积反应只在温度最高的表面进行，而不会在温度低的器壁上发生。

按淀积时使用的气体压力大小，热 CVD 又可分为常压 CVD（APCVD）和低压 CVD（LPCVD）。常压 CVD 是用大流量的惰性气体或载气将反应源带入反应室，在基片上进行反应淀积，一般不需要抽真空。而低压 CVD 通常需要抽真空以维持反应室的压强处在一个较低的水平。常压 CVD 和低压 CVD 的基本原理是一样的，其主要差别在于：由于气体分子的平均自由程在低气压下变长，薄膜的淀积速率在低气压下更多地依赖于气体与淀积薄膜表面的反应速率，而在常压下还要同等程度地依赖于物质的输运速率。因此，采用 LPCVD 有利于改善薄膜的均匀性，但淀积速率相应降低。在 LPCVD 中无须像 APCVD 那样特别考虑衬底排放与气流分布的关系，衬底可以竖起来，而且可以排放得很密；如果恒温区足够长，可以一直排放到淀积室的边缘，有利于进行大批量生产。上一节在图 14.7-5b 所示的 CVD 装置，就属于热壁 LPCVD。

2）等离子体增强化学气相淀积　在热 CVD 中，反应是由热能激活的，要求基底有较高温度，实用范围较窄。在等离子体增强化学气相淀积（PECVD）中，等离子体的基本作用是促进化学反应。在等离子体中，电子的平均能量（1 ~ 20 eV）足以使大多数气体电离或分解，变成化学上非常活泼的激发分子、原子、离子和原子团，从而使通常从热力学上讲难于发生的反应变为可能，这点对于一些新材料的开发具有特别重要的意义。电子动能替代热能的另一个重要优势是可以避免由于基片的额外加热使之受到损害，各种薄膜材料可以在温度敏感的基片（如聚合物）上形成。当然，等离子体手段的引入，使成膜自由度增加，可控制的参数变多，因而实现重复性的控制要比普通 CVD 变得困难一些。另外等离子体反应中产生的重离子（高能粒子）对生长表面的轰击作用也会给生长薄膜造成损伤。

等离子体增强 CVD 系统和普通 CVD 的区别主要在于淀积室和用于产生等离子体的单元。在绝大多数 PECVD 的系统中，等离子体都是由平行电极之间的射频场或微波辉光放电产生的，如图 14.7-8 所示的为平板电容式 PECVD 装置。电极由直径为 66 cm 的两个圆板相互平行放置构成，板相距 5 cm，上部电极输入射频，下部旋转，并可加热到适当温度。反应气体由旋转中心进入平行电极之间，通过接通电极的外侧进入下部，并经等间隔的四个排气孔由真空泵排出。

20 世纪 80 年代末到 90 年代初发展起来一种非常有前途的产生等离子体的方法是电子回旋共振，也叫 ECR。该方法将电场和磁场结合起来运用，使电场的频率与电子在磁场中的回旋频率相匹配。因而具有两大优点。其一是降低了高能



离子对基底轰击的概率；其二是工作温度比射频等离子体还要低，这对于在热稳定性差的基底上淀积薄膜非常有利。

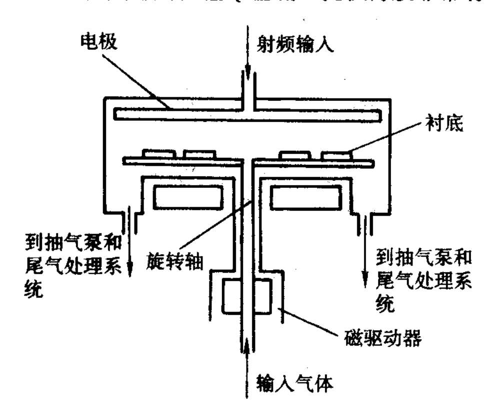


图 14.7-8　射频 PECVD 系统装置示意图

3）激光化学气相淀积　激光化学气相淀积（LCVD）是通过使用激光源产生出来的激光束实现化学气相淀积的一种方法。从本质上讲，由激光触发的化学反应有两种机制：一种为光致化学反应，另一种则为热致化学反应。在光致化学反应过程中，化学反应是由单光子吸收激活的，特别是光子能量较高的紫外光，其能量足以使反应物分子的化学键断裂。使分子分解并成膜，或与存在于反应气体中的其他化学物质反应并在邻近的基片上形成化合物膜。在另一类过程中，激光束用作加热源实现热致分解，在基片上引起的温度升高并控制着淀积反应。特别是激光源的两个重要的特征——方向性和单色性，在薄膜淀积过程中显示出独特的优越性。方向性可以使光束射向很小尺寸上的一个精确区域，产生局域淀积。因此，激光 CVD 的主要用途是在半导体器件的制作过程中，实现掺杂图样的直接写入，其写入的图样线宽可小到 0.5 μm。单色性可以用来选择激光波长，以便确定光致反应淀积或热致反应淀积。但是，在许多情况下，光致反应和热致反应过程是同时发生的。

尽管激光化学气相淀积的反应系统与传统化学气相淀积系统相似，但薄膜的生长特点在许多方面是不同的，这其中有很多原因。由于激光化学气相沉积中的加热非常局域化，因此其反应温度可以达到很高。因此它的淀积率往往比传统化学气相淀积高出几个数量级。注意到激光化学气相淀积中局部高温在很短时间内只局限在一个小区域，因此它的淀积率由反应物的扩散以及对流所限制。这些限制淀积率的参数为反应物起始浓度、惰性气体浓度、表面温度、气体温度、反应区的几何尺度等。

4）光化学气相淀积　光化学气相淀积（光 CVD）是一种非常吸引人的气相淀积技术。在该技术中，化学反应是由光子直接激活，不需要产生热量，因此，淀积可以在室温下进行，而且淀积速率快，可生长亚稳相和形成突变结。光 CVD 对基底无任何要求，基底可以是透明的，也可以是不透明的或强吸收的。与 PECVD 相比，光 CVD 中引起反应物分子分解的光子没有足够的能量产生电离，几乎不存在高能粒子对生长膜表面的轰击现象。利用该技术，可以获得与基片结合良好的高质量、无损伤薄膜。

光 CVD 方法利用气体分子对特定波长光的强吸收作用提供反应动力。譬如，在硅烷中掺入适量汞蒸气作为触媒，在低压汞灯的照射下，汞原子吸收光子后处于高能量的激发状态，然后与硅烷分子碰撞，触发以下光化学反应

$$Hg^* + SiH_4 \longrightarrow HgH + SiH_3 \qquad (14.7\text{-}6)$$

式中，星号表示原子的激发态；HgH 是一种不稳定的中间产物，它会立即分解，放出原子氢，引起如下反应

$$H + SiH_4 \longrightarrow SiH_3 + H_2 \qquad (14.7\text{-}7)$$

$$H + SiH_3 \longrightarrow SiH_2 + H_2 \qquad (14.7\text{-}8)$$

以上这些反应中的产物 SiH_3 和 SiH_2 基团通过扩散达到衬底表面，与薄膜的生长表面发生反应，使薄膜生长。光 CVD 过程中，参与反应和淀积的物质都有很强的选择性，且淀积温度很低，因而薄膜不仅结构完美，纯度也很高。

3.3　薄膜材料的其他制备方法

除了物理气相淀积和化学气相淀积之外，还有许多方法都可以用来制备薄膜材料，譬如电沉积法、化学浴法、连续离子吸附反应法等。

（1）电沉积法

电沉积是一种电化学过程，也是一种氧化还原过程。近年来，应用电沉积的方法成功制备了金属化合物半导体薄膜、高温超导氧化物薄膜、电致变色氧化物薄膜及纳米金属多层膜，使这种技术又引起了人们的关注。

电沉积是在含有被镀金属离子的水溶液（或非水溶液、熔盐等）中通直流电，使正离子在阴极表面放电，得到金属薄膜。

按照沉积中所用溶液种类，电沉积可以分为水溶液电沉积、非水溶液电沉积和熔盐电沉积。水溶液电沉积是在水中溶解可溶于水的金属盐，电解该溶液进行薄膜沉积。通常说的电镀就是指用这种水溶液的电沉积制备金属膜。非水溶液电沉积是在有机溶剂或无机溶剂中溶解金属盐，电解该溶液制备薄膜。目前制备氧化物薄膜多采用这种方法。熔盐电沉积是通过加热熔化金属盐类，然后通过电解熔化盐的方法来得到薄膜。

按照基片在沉积过程中的作用可以分为阴极沉积和阳极沉积。阴极沉积把所要沉积的阳离子和阴离子溶解到水溶液或非水溶液中。同时溶液中含有易于还原的一些分子或原子团，在一定的温度、浓度和溶液的 pH 值等实验条件下，控制阴极电流和电压，就可以在电极表面沉积出各种薄膜。阳极沉积一般在较高 pH 值的溶液中进行，在一定电压下溶液中的金属低价阳离子在阳极表面被氧化成高价阳离子，然后高价阳离子在电极表面与溶液中的 OH^{-1} 发生反应生成各种薄膜。

电沉积法的特点：①沉积温度低，可在常温下进行。因此薄膜中不存在残余热应力问题，有利于增强基片与薄膜之间的结合力；②可以在形状复杂和表面多孔的基底上制备面积大、均匀性好的薄膜材料；③通过控制电流、电压、溶液的组分、pH 值、温度和浓度等实验参数，能精确地控制薄膜的厚度、化学组分、结构及孔隙率等；④不需要真空，所需设备投资少，原材料利用率高，工艺简单，易于操作。

电沉积法虽然工艺简单，但影响因素却相当复杂，薄膜性能不仅决定于电流、电压、温度、溶剂、溶液的 pH 值及其浓度，还受到溶液的离子强度、电极的表面状态等因素影响。尤其是用电沉积法制备理想的、复杂组成的薄膜材料较为困难。另外，对于基体表面晶核的生成和长大速度不能控制，制得的化合物半导体薄膜多为多晶态或非晶态。

（2）化学浴法

不加任何电场、直接通过化学反应而实现薄膜沉积的方法叫化学镀（也称为化学沉积法或化学浴法）。化学镀属于液相化学沉积成膜，液相化学沉积成膜的机理有两种：均相生长机理和非均相生长机理。均相生长机理是在参与化学反应的离子形成核胚后，新生成的沉淀分子逐步加到核胚上，胚核生长，形成一个个团簇体，进而沉积到衬底上，经过扩散，致密化成膜。非均相生长机理是在固-液界面上，通过固-固界面取代固-液界面，形成核胚，在衬底表面上生长成膜。由于均相生长是团簇体-团簇体堆积，而非均相生长机



理是离子－离子或分子-分子堆积，由非均相生长机理得到的是连续的致密膜，而由均相生长机理得到的是连续性较差的多孔膜。在成膜过程中，化学反应可以在有催化剂存在和没有催化剂存在时发生，使用活性剂的催化反应也可视为化学镀。Ag镀是典型的无催化反应的例子，它是通过在硝酸银溶液中使用甲醛还原剂将Ag镀在玻璃上。另一方面，也存在还原反应只发生在某些表面上（催化表面）的过程，如在磷酸钠中 NCl_2 的还原即为一例，此时金属将沉积在Ni（或Co/Fe/Al）本身的表面上，金属本身作为催化剂。并不是所有的金属都会有催化沉积的可能，具有催化剂潜能的金属数量有限。但是非催化金属的表面可以被激活，以使在这些金属的表面上实现沉积。例如，浸在 $PbCl_2$ 稀释溶液中的Cu是催化沉积，这里激活剂的作用是降低还原反应的激活能，以使沉积可以在金属表面实现。

化学镀是一种非常简单的技术，它不需要高温，成本低廉，而且可以大面积沉积。利用化学镀可以沉积一些金属膜，也可以被用于制备氧化物膜，其基本原理是首先控制金属的氢氧化物的均匀析出，通过在真空中或空气中对这些膜进行退火而得到氧化膜。例如，利用这一技术制备了 PbO_2、TiO_2、In_2O_3 和 SnO_2、Sb掺杂 SnO_2 膜，还可以制备CdS、ZnO等薄膜。

(3) 连续离子吸附反应法

化学浴法所需设备较为简单，但成膜质量一般，且薄膜厚度不易控制。在第二节所介绍的原子层外延工艺是在固－气界面上，由两种不同的原子源发射原子，通过连续的吸附和反应，最终得到品质好、厚度易控的薄膜。但原子层外延工艺的薄膜生长速率较慢，而且设备和工艺复杂，成本十分昂贵。

连续离子层吸附反应（SILAR）法是20世纪80年代中期由法国科学家Y. K. Nicolau首创并应用于薄膜制备。它是在化学浴沉积和原子层外延生长的基础上发展起来的一种化学法成膜技术。该法集中了化学浴和原子层外延两种方法的优点，虽然与化学浴一样同属液相化学沉积成膜，但却采用了独立的离子前驱体，使得溶液中不能形成沉淀物的团簇体，从而避免均相沉积机理的影响，在非均相生长机理的控制下，可以得到均匀性好，致密度高的薄膜。

SILAR法成膜一般有四个步骤：首先将衬底（譬如玻璃片或硅片）在目标化合物的一种离子前驱体溶液中浸渍，使其表面吸附离子；其次将沾在衬底表面的多余离子用去离子水洗去；接着将衬底放在另一种离子前驱体溶液中，吸附该离子并发生反应，得到目标化合物；最后用去离子水将表面未反应的离子洗去。循环进行上述四个步骤，即可得到目标化合物薄膜。薄膜的厚度可以通过循环次数的多少来控制。

用SILAR法还可以制备复合膜。一般可用两种办法，第一种是将两种阳离子前驱体置于同一容器中，共同吸附后与阴离子前驱体反应；第二种方法是将两种阳离子前驱体分别置于两个容器中，交替吸附反应形成复合化合物薄膜。

在用SILAR法沉积薄膜的工艺中，衬底表面状态、溶液的pH值、离子前驱体溶液的状态、反应及洗涤时间以及杂质及添加剂等因素都会对薄膜的形成造成很大影响。为改善衬底表面态，洁净处理和亲水处理非常重要。衬底的表面一般需要经过酸、有机物处理以及去离子水超声清洗，且洗涤后立即使用效果最好；溶液pH值的确定应根据实验选择的前驱物，按无机化学原理由水解常数计算得出发生完全水解时的pH值，然后取略小于计算所得的pH值用于制膜，这样，可以在防止水解生成沉淀的情况下，以较快的生长速率得到质量较高的薄膜；在离子前驱体溶液及反离子的选择方面，应根据制备目标及溶剂的性质选择溶剂，溶液应具有较高的浓度，以提供充足的特性吸附源，对于反离子的选择，应该选择在衬底表面吸附性能较差的离子，而它的扩散能力要尽可能大，以利于用去离子水去除；反应及洗涤时间，根据前驱体的不同略有差异，一般为15～30 s；为了制备品质优良的薄膜材料，前驱体溶液应尽量减少杂质的存在，此外，还可以加入一些添加剂如三乙醇胺（TEA）等，这些离子配合剂的添加有助于溶液稳定地释放离子。

SILAR法的特点引起了国际上学者们的研究兴趣，自20世纪90年代以后，科技工作者们相继开展了有关SILAR法成膜的探索，对用SILAR法沉积硫系化合物单组分膜及复合膜进行了一些研究。截至目前，用该方法已经成功地制备了一系列可以用来制作传感器的敏感材料，如CdS、ZnS：Mn、CuS、AgS、IS、MoS、NiS、PbS、ZnSe以及复合膜 $Cd_xZn_{1-x}S$ 等材料。

SILAR法制备无机化合物薄膜是一种崭新的成膜方法，具有设备简单、成本廉价、薄膜厚度易控、适于大面积成膜等优点，具有光明的应用前景。

4 陶瓷材料的制备

现代社会是一个飞速发展的信息社会，科学技术的进步和发展也给陶瓷材料提出了更高的要求，这里所说的陶瓷材料并非以黏土为主要原料、以窑炉烧制为主要制备手段的传统陶瓷材料，而是采用精选、提纯的氧化物、硅化物、氮化物或硼化物等作为主要原料，以真空烧结、气氛烧结、热压、热静压等现代材料制备方法来获取的具有某些独特性能和优异特性的新型陶瓷材料如半导体陶瓷或敏感陶瓷等。

陶瓷是由晶粒、晶界、气孔组成的多相系统。可以通过人为掺杂，造成晶粒表面的组分偏离，在晶粒表层产生固溶、偏析及晶格缺陷；在晶界（包括同质粒界、异质粒界及粒间相）处产生异质相的析出、杂质的聚集、晶格缺陷及晶格各向异性等。这些晶粒边界层的组成、结构变化，可以导致整个陶瓷电性能的显著改变。半导体陶瓷的晶界效应，显示了许多单晶体所不具有的性质。而且，陶瓷材料本身所固有的气孔结构，可使水蒸气或某些气体通过气孔向陶瓷体内部扩散，吸附在晶界表面，使陶瓷的电导率发生变化，从而为陶瓷材料成为一种对湿度和气体极为敏感的传感器材料打下了基础。

敏感陶瓷是近年来迅速崛起的一类新型传感器材料，由于陶瓷材料通常具有耐高温、耐腐蚀、抗氧化等特点，因此成为某些传感器的关键材料之一。敏感陶瓷属于新型陶瓷材料中的一类，是继单晶半导体材料之后，又一类使用量大、应用面广的电子材料。半导体陶瓷或敏感陶瓷材料具有类似于半导体的特性，但其禁带一般较窄，价带中的部分电子容易被激发而越过禁带成为自由电子，因而敏感陶瓷的电阻率分布范围较广，大体在 $10^{-4}\sim10^{7}\ \Omega\cdot cm$ 之间。半导体陶瓷的共同特点是它们的导电性对环境很敏感，当作用于其上的某一外界条件，如温度、压力、湿度、气氛、电场、磁场、光及射线等发生改变时，能引起该材料导电性能的变化。利用这些材料做成的敏感元件能迅速、准确地反映这些外界条件的有用信息。这类材料按其敏感对象的不同，可相应地分为热敏、气敏、湿敏、压敏，磁敏、光敏及离子敏等不同类型，此外，还有具备多种敏感特性的多功能敏感陶瓷等。这些敏感陶瓷材料已广泛应用于国民经济发展的各个领域，且在相应领域中发挥着越来越重要的作用。

敏感陶瓷所具有的独持性能都与它们的化学组成和结构有关，在化学组成确定以后，工艺过程便是控制材料结构的主要手段。为了提高现有陶瓷的性能并探索新材料，不仅要进行材料组分和结构设计，而且更要不断改进和创新陶瓷制备工艺，满足制备各种功能陶瓷的需要。早在20世纪60年代，美国材料顾问委员会在美国国防部支持下先后组织了两



个委员会对材料制备领域进行了调研，获得了这样的结论："为了实现具有均匀性和重复性的无缺陷显微结构以便提高可靠性，高性能陶瓷的制备科学是必需的"。由此可见陶瓷材料制备方法的重要性。

陶瓷材料的制备一般包括粉末制备、成形和高温烧结三个过程。本节主要针对传感器应用介绍有关敏感陶瓷材料的一些具有共性的和最新的制备方法与工艺。

4.1 敏感陶瓷对原料粉体的要求

原料粉体的性能对陶瓷的成形烧结和显微结构有很大的影响，进而对陶瓷的性能产生决定性的作用。新型陶瓷与传统陶瓷最大区别之一是它对原料粉体的纯度、细度、颗粒尺寸和分布、晶型、反应活性、团聚性等都提出了更高的要求。了解这些特性对陶瓷性能的影响以及合理使用粉体都是非常重要的。

虽然随材料体系、制备工艺及材料用途的不同，对粉体的要求不完全相同，但大多要求粉体具有如下特性。

（1）高纯

杂质的存在会大大影响制品的性能，如非氧化物陶瓷粉料含氧量将严重影响材料的高温力学性能。功能陶瓷中某些微量杂质将大大改善或恶化其性能，如碱金属氧化物（Na_2O等）会降低电绝缘性。所以，对新型陶瓷粉料的有害杂质含量应在十万分之几以下，甚至更低。

（2）超细

超微细粉体是陶瓷材料的主体原料。一般将粒径小于3 μm的粉体定义为超微细粉体，其中又细分为微米(粒径 > 1 μm)、亚微米（0.1 μm < 粒径 < 1 μm）和纳米（1 ~ 100 nm）三个等级。超细粉体，特别是纳米粉体的合成制造技术是当前粉体材料科学的一个热门研究课题。

粉末粒度对烧结过程和制品的性能有很大的影响。由于烧结的推动力是颗粒的表面能，在一定的烧结温度下，烧结的速度与颗粒大小（如颗粒半径）的某次方成反比。所以粉末越细，表面能就越大，烧结速率也越快。如早期的Harring规则指出，在同样的烧结温度下，具有不同颗粒尺寸（r_1、r_2）的粉料烧结至相同的密度，各自所需的烧结时间 t_1、t_2 与颗粒尺寸的关系为

$$\frac{t_1}{t_2}=\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^n \quad (n=3\sim4) \qquad (14.7\text{-}9)$$

可见颗粒尺寸对烧结的影响之大。另一方面，如果原料很细，表面活性大及烧结时扩散路径短，而且晶界多，就会促进气孔扩散，使致密化速度增快，超细粉末可以在较低的温度下烧结，而获得高密度、细晶粒的陶瓷材料。但是，如果颗粒过细，也往往会出现新的问题。如颗粒过细，由于其比表面大，活性高，颗粒的吸附作用强，会带入过多空气中的杂质。而且，颗粒越细，团聚现象也越严重。此外，颗粒过细还会导致粉体堆积密度低，导致成形困难。目前，新型陶瓷所采用的超细粉多为亚微米量级。实验表明，当陶瓷材料的晶粒由微米级减小到纳米级时，其性能将大幅度提高，但应解决纳米粉体制备陶瓷出现的上述问题。

（3）形貌

为了获得均匀、紧密排列的成形体，提高烧结材料晶粒的均匀性，多采用球形或等轴状陶瓷粉体，且粒径分布范围要窄。这样可以避免烧结时由于粒径相差很大而造成的晶粒异常长大的缺陷及晶粒大小分布的不均匀性等缺点。

（4）结晶形态

由于不同结晶形态的粉体致密化行为不同或对烧结后的陶瓷材料结晶形态的要求不同等原因，往往要求粉料为某种特定的结晶形态。如希望 Al_2O_3 粉料是 α 相而不是 γ 相，因为 γ-Al_2O_3 的密度低于 α-Al_2O_3，升温过程中发生相变，收缩大，对烧结不利，又如，对于光电导陶瓷材料 CdS 来讲，总是希望 CdS 粉料是 α-CdS，尽可能地避免 β-CdS 等。

（5）无严重的团聚

由于团聚体将导致成形体密度的不均匀性，烧结时团聚体先于其他颗粒致密化，而不能获得高均匀、高致密的陶瓷材料，使其性能变差。因此，高技术陶瓷要求粉粒不含或少含团聚体，特别是硬团聚。

在实际应用中，上述条件常常不能同时满足，有时甚至是相互矛盾的，如为了提高敏感材料的灵敏度，希望粉体粒度尽可能的小，但粉粒过细，就容易吸附杂质、且易团聚，要得到所需要的相，常要高温处理，结果又使颗粒长大等等。所以应根据不同的体系，选择合适的制粉工艺，以满足不同需要。

4.2 粉体材料制备

在有的文献和著作中，把粉体材料的制备方法分为两大类，即物理方法和化学方法，其中的物理方法主要指的是机械粉碎法，化学方法主要包括液相法和气相法。由于在有些气相法制备超微粒的过程中并不发生化学反应，将其笼统划为化学法是不合适的。相反，机械粉碎法是把不同种类微米、亚微米粒子的混合粉体经高能球磨粉碎形成合金超微粒粉末，在一定情况下可形成金属间化合物，其中伴随着一些化学反应，这样将机械粉碎法全归为物理方法也不太合适。因此，本书不再区分物理方法或化学方法，而是根据不同方法应用的广泛程度，从中选取了机械球磨法、固相反应法、化学沉淀法、溶胶－凝胶法、水热发和气相法等六种粉体材料的制备方法，分别介绍这些方法的工艺特点及应用。

（1）机械法制备粉体材料

机械法（球磨法）是常用的粉体制造方法，也常被用来作为成型前粉体的准备工序。其工作原理是通过球磨介质与粉料之间的研磨与碰撞，将机械能转化为颗粒的表面能，使粗颗粒破碎成为细粉。球磨是在一个圆筒形容器（球磨罐）中，通过球磨介质进行的研磨。球磨罐可沿其轴线水平旋转，高度通常大于或近似等于其直径。当旋转速度高于其临界转速 ω_c（r/min）时，将产生离心运动，使球磨效率大大降低，临界转速 ω_c 可由下式求得

$$\omega_c = (60/2\pi)(2g/D)^{1/2} \qquad (14.7\text{-}10)$$

式中，D 为球磨筒直径；g 是重力加速度。在某一转速以下可能会发生滑落状态。这取决于球磨罐的大小、填充物的性质及数量等。通常干法球磨的转速为（0.7 ~ 0.8）ω_c，湿法球磨的转速为（0.5 ~ 0.65）ω_c，用于球磨的球状研磨体通常填充球磨罐的一半。球体间的剩余空间用以填充粉料。在干法球磨中通常加入约25%（体积）的粉料和一同加入大约1%（质量）的润滑剂（如硬脂酸或油酸）。湿法球磨中一般填充约30% ~ 40%（体积）粉料，并在球磨液体介质（如水、酒精等）中同时加入1%（质量分数）的分散剂。球磨时间一般较长，有时甚至长达100 h以上。研磨介质通常为玛瑙（矿物 SiO_2），因为它具有良好的耐磨性。但其缺点是密度低（2.2 g/cm³）。其他常使用的球磨介质包括瓷球（2.3 g/cm³）、氧化铝球（3.8 g/cm³）、氧化锆球（5.6 g/cm³）、钢球（7.7 g/cm³）或硬质合金（WC-Co，15.6 g/cm³），后两种金属磨介会使粉料中引入大量的金属杂质，这些杂质可通过酸洗除去。

球磨法除上述普通球磨外，还包括振动球磨、搅动球磨和气流粉碎等。其中后三种方法都是强力粉碎方法，其效率为普通球磨的数倍至数十倍。当采用球磨的机械粉碎方法时，装球量、球料比、填充率、球磨介质等因素会对粉体材料的粒度大小、分散度及均匀性等方面影响很大。



1）振动球磨 是利用研磨体高频振动产生的球对球的冲击来粉碎粒子或混料。其机制以冲击粉碎为主，冲击频率可达10^5次/min以上，振动球磨机在上、下振动的同时，筒体还进行自旋运动。由于多了研磨体高频振动所产生的球对球的冲击，其研磨效果远远高于普通滚动球磨。这种研磨方法特别适用于粉碎脆性的粉体。影响振动球磨效率的主要因素有振动频率、填充率、球料比和研磨介质等。一般振动频率越高，则粉碎效果越好。

2）搅动球磨 搅动球磨也称为高能球磨，它是用内壁不带齿的搅动球磨机进行粒子粉碎和混料。与滚动球磨和振动球磨不同，它的球磨筒是固定的，通常靠水冷却。芯轴装有许多钢制转耙，当芯轴转动时，与轴相垂直的钢耙搅动物料，使研磨体（球）以相当大的加速度冲击物料，从而产生很强的研磨作用。

3）气流粉碎 气流粉碎也称冷流粉碎，它是利用高速气流的强烈冲击使物料互相撞击来粉碎和混合物料。通常是将高压气体（0.3～1 MPa）分两路导入粉碎机，一路通过成对、成排的喷嘴后，成为音速或超音速的射流喷射到粉碎区；另一路从加料器进入，将物料喷到粉碎区，物料粒子在由射流形成的涡流中相互撞击、摩擦以及受到气流的剪切作用而被粉碎和混合。这种方法的最大优点是可以连续操作，而且由于没有研磨体，物料不会受到杂质污染。其缺点是由于物料与气流充分接触，粉碎后物理吸附的气体较多，增加了粉末使用前排除吸附气体的工序。利用气流粉碎方法，可以将物料粉碎到5 μm以下，如果用超音速气流来粉碎，粒度可达0.5～1 μm。

一般来讲，用机械粉碎法制备粉体材料的工艺简单，成本也较低，但用此方法制备的超细粉体的极限尺寸在0.5 μm左右。此外，在球磨过程中，由于球与球、球与筒、球与料以及料与筒之间的撞击、研磨，使球磨筒和球本身被磨损，磨损的物质进入被磨的原料中成为杂质。加之敏感陶瓷的原料大都取自于天然的氧化物和矿物质，化学成分较杂，夹杂物也较多。这些都对粉体材料的后续处理和应用不利，使得机械法在敏感陶瓷粉体材料的制备方法中只能占从属地位。

（2）固相反应法制备粉体材料

固相反应法是制备粉体材料的传统方法，一般又可分为高温固相煅烧法、高温热分解法、室温低热固相反应法和自蔓延高温合成法（又称SHS技术）等。

高温固相煅烧法是将金属盐或金属氧化物按一定配比充分混合、研磨后进行高温煅烧，通过发生固相反应直接制得超细粉体，或是对所得粉体进行二次粉碎使之变成超细粉体，如用于制造温度传感器的$BaTiO_3$瓷粉的固相合成等。

高温热分解法，通常又是湿化学法制超微粉的一个组成部分，如在温度传感器中常采用钴、镍的草酸盐煅烧制氧化钴、氧化镍材料等；通过硫酸铝铵在空气中的热分解可获得性能良好的Al_2O_3粉末，这些粉体材料在温度传感器和气敏传感器中应用很多。

室温低热固相反应法就是将具有分子晶体类型或低维及少数弱键连接的三维网状结构的固体化合物，如某些有机化合物和多数低熔点或含结晶水的无机化合物混匀，充分研磨以增加分子接触，利用分子扩散，使之发生固相反应从而获得超微粉。此方法已在材料化学中得到某些应用，可用来制备纳米六方晶系铁氧体、纳米氧化铁等，这些材料也在传感器应用中发挥了很大作用。

自蔓延高温合成（SHS）技术，又称燃烧合成，是近30年发展起来的一种制造无机材料的新技术。它借助两种反应物在一定条件下发生放热化学反应，产生高温，燃烧波自动蔓延下去，最后形成新的化合物。该方法主要被用来进行元素合成和化合物合成，其中，复杂氧化物的合成是SHS技术的重要成就之一。

（3）化学沉淀法制备粉体材料

化学沉淀法是一种最常用的从液相合成粉料的方法，已用在大规模工业生产中。从溶液中析出的沉淀物的化学组成和相组成一般不符合最终粉料的设计要求，还需经过煅烧处理才能成为符合要求的粉料。化学沉淀法也叫做湿化学沉淀法或液相沉淀法。它是一种在水溶液或有机溶剂中制备粉体和超微粉体的方法，主要用于氧化物或复合氧化物超微粉体的制备及某些金属超微粉体的制备。在前一种情况下，向含被沉淀阳离子的水溶液中，加入含OH^-、CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、$C_2O_4^{2-}$等阴离子的沉淀剂，在一定条件下反应生成相应的不溶性化合物（前驱体），再将其分离、干燥、热分解得最终产品。在后一种情况下，是向某些比较惰性的金属的盐溶液中加入还原剂，在一定条件下还原制备金属超微粉（如Au、Ag、Pb、Cu、Co、Ni粉等）。其突出优点是：反应过程简单，成本较低，便于实现工业化。此方法包括直接沉淀法、共沉淀法和均匀沉淀法三种。

1）直接沉淀法 就是使溶液中某一种金属阳离子与沉淀剂在一定条件下发生化学反应形成沉淀物。常用来制取高纯氧化物粉体或超微粉体。如用H_2SO_4或HCl从Na_2SiO_3溶液中沉淀出H_2SiO_3，再干燥、煅烧得电子陶瓷用掺杂剂SiO_2等等。加料方式可以是正滴法，即将沉淀剂溶液加到盐溶液中去；或反滴法，就是将盐溶液加到沉淀剂溶液中。不同的加料方式可能对沉淀物的粒度及粒度分布、形貌等产生影响。

2）共沉淀法 共沉淀法是在含有多种金属离子的溶液中加入沉淀剂，使之形成含有多种金属离子的沉淀物同时沉析出来的方法。与传统的固相反应法相比，共沉淀法可避免引入对材料性能不利的有害杂质，生成的粉末具有较高的化学均匀性，粒度较小，大小均匀，且具有一定形貌。沉淀剂种类和用量的选择是否恰当是确保共沉淀是否完全的关键。溶液浓度、反应温度、时间、pH值等因素对共沉淀过程会有很大影响。其特点是：①能直接得到化学成分均一的复合粉料；②容易制备粒度细小且均匀的单分散超微粉体材料。此方法已被广泛用于如$BaTiO_3$、$PbTiO_3$等PZT系敏感陶瓷及可用于气敏传感器的ZrO_2粉体和具有压敏特性的ZnO复合超微粉体材料的合成。

3）均匀沉淀法 一般的沉淀过程是不平衡的，但如果控制溶液中的沉淀剂浓度，使之缓慢增加，则使溶液中的沉淀处于平衡状态，且沉淀能在整个溶液中均匀地出现，这种方法称为均匀沉淀法。通常是通过溶液中的化学反应使沉淀剂慢慢的生成，从而克服了由外部向溶液中加入沉淀剂而造成沉淀剂的局部不均匀性，导致沉淀不能在整个溶液中均匀出现的缺点。例如，在金属盐溶液中加入尿素，当尿素水溶液的温度逐渐升高至70℃附近，尿素会发生分解，即

$$(NH_2)_2CO + 3H_2O \longrightarrow 2NH_4OH + CO_2\uparrow \quad (14.7\text{-}11)$$

由此生成的沉淀剂NH_4OH在金属盐的溶液中分布均匀，浓度低，可使沉淀物均匀地生成。由于尿素的分解速度受到加热温度和尿素浓度的控制，因此可使尿素的分解速度降得很低，有人已采用低的尿素分解速度制得单晶微粒。除了尿素之外，常用的均匀沉淀剂还有六次甲基四胺、氨基磺酸等。这种方法有两个特点：一是由于构晶离子缓慢均匀地产生，从而可以避免沉淀剂局部过浓，并防止杂质的共沉淀；二是由于构晶离子在整个溶液中均匀分布，所得沉淀物的颗粒比较均匀、致密，便于洗涤、过滤。此方法已用来制取ZnO、TiO_2超微粉及稀土氢氧化物等粉体材料。

（4）溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶（sol-gel）法是20世纪60年代发展起来的一

种制备玻璃、陶瓷等无机材料的新工艺，近年来许多人也用此法来制备纳米微粒。其基本原理是：将金属醇盐或无机盐经水解直接形成溶胶或经解凝形成溶胶，然后使溶质聚合凝胶化，再将凝胶干燥、焙烧去除有机成分，最后得到无机材料。

溶胶-凝胶法包括以下几个过程：

1）溶胶的制备　制备溶胶通常有两种方法。一是先将部分或全部组分用适当沉淀剂先沉淀出来，经解凝，使原来团聚的沉淀颗粒分散成原始颗粒。因这种原始颗粒的大小一般在溶胶体系中胶核的大小范围，因而可制得溶胶。另一种方法是由同样的盐溶液出发，通过对沉淀过程的仔细控制，使首先形成的颗粒不致团聚为大颗粒而沉淀，从而直接得到胶体溶胶。

2）溶胶-凝胶转化　溶胶中含大量的水，凝胶化过程中，使体系失去流动性，形成一种开放的骨架结构。实现胶凝作用的途径有两个：一是化学法，通过控制溶胶中的电解质浓度；二是物理法，迫使胶粒间相互靠近，克服斥力，实现胶凝化。

3）凝胶干燥　通过加热、干燥等方法，使溶剂蒸发，可以得到粉料。

sol-gel法是一种借助于胶体分散体系的制粉方法。它不仅可以制备无机陶瓷粉末和复合粉末，还可以进行掺杂，并能方便地改变粉末成分。与其他方法相比，sol-gel法制粉的设备及工艺简单，反应温度低，粉末纯度高，化学计量准确，特别是可以在反应的早期，控制材料的表面和界面，通过控制水解-缩聚反应来控制溶胶-凝胶化过程，产生极其精细（纳米或分子级）的第二相。由于胶体粒径通常都是在几十纳米以下，故溶胶有透明性。胶体十分稳定，可使多种金属离子均匀稳定地分布于其中。胶体经脱水后就成为凝胶，从而获得活性极高的超细粉。现在，sol-gel法已成为粉末制备技术的一个新领域，特别是在制取超细粉末中具有十分重要的地位。已广泛应用于制备敏感材料、催化剂以及各种高性能粉末材料。用sol-gel法制备的氧化铁系陶瓷具有多孔性，有利于提高比表面积，提高以表面反应为特征的催化特性和气敏特性。这些材料可以用来制作气敏元件、湿敏元件和光催化电极等。目前常用这种方法制备的材料有$BaTiO_3$、Nd_2O_3、$SrTiO_3$、ZrO_2等多种陶瓷粉末。

（5）水热法

水热法是一种制备陶瓷粉末的先进方法。与其他湿化学方法相比，水热法的最大优点是一般不需高温煅烧即可直接得到结晶粉末。用水热法可以制备包括金属、氧化物和复合氧化物在内的多种粉末。所得粉末的粒度范围通常为0.1 μm到几微米，甚至可以到几十纳米。在超级（纳米）粉末的各种制备方法中，水热法被认为是环境污染少、成本较低、易于商业化的一种具有较强竞争力的湿化学方法。利用水热法制备超微粉末，主要集中在陶瓷粉末上。可望开发成功的有氧化锆、氧化铝等氧化物、钛酸铅、锆钛酸铅等压电陶瓷粉末。

水热法与溶胶－凝胶法、共沉淀法等其他湿化学方法的主要区别在于使用的温度和压力。一般来说，水热法是一种在密闭容器内、在不同于常规温度和压力下完成的湿化学方法，即在高温高压的水溶液或蒸气等介质中进行反应合成，再经分离和热处理后得粉体粒子。水热法制备工艺的温度范围在水的沸点和临界点（374℃）之间，但通常是在130～250℃之间进行，相应的水蒸气的气压是0.3～4.0 MPa。超微粉体制备过程中，采用水热法制备粉末的特点是，粉体纯度高，分散性好，且粒度易控制等。

（6）气相法

气相沉积法是一种利用气悬体中的固体粒子通过生长或聚集形成大颗粒而下沉，或因冷却而凝结成晶态或非晶态颗粒，从而获得单质金属、合金或化合物粉末的一种制粉技术。使用这种方法，首先要将一种或多种固态、液态或气态物质加热，使其成为含有处于过饱和蒸气压状态的某一种或几种物质的一个气相体系。该体系继而转变为一个由微细粒子和气体组成的气悬体。根据气悬体形成过程中物相的变化特征，气相沉积可分为物理气相沉积和化学气相沉积。

物理气相沉积常被形象地称为蒸发凝聚，即将块状固态物质用电弧或等离子体流等加热至高温，使之气化，接着在电弧焰和等离子体焰与冷却环境造成的较大温度梯度条件下急冷，凝聚成微粒状物料。这种方法能够制备颗粒直径在50～100 nm范围的微粉，适用于制备单一氧化物、复合氧化物、碳化物或金属的微粉等。

化学气相沉积常称为蒸发反应凝聚，因为气悬体中的粒子是经化学反应而出现的。根据加热方式，又可分为电阻加热法、化学火焰法、等离子体法及激光法等。无论是哪一种气相沉积制粉工艺，它必须具备除了气源、热源、反应气氛、工艺参数监控系统等常见化学气相沉积工艺设置外，还必须有粉末的收集系统，用来收集所制备的超微粉体材料。

4.3 陶瓷材料的成形

陶瓷粉料借助外力和模型，克服粉末颗粒间的阻力，使其形成具有一定尺寸、形状和强度的工艺过程，叫成形，是制备陶瓷的一个重要工艺过程。成形工艺对陶瓷材料的结构、组成均匀性和制品的性能有重要的影响，因而引起人们极大的重视。

为了获得成形好的坯体，一方面要求坯料系统中的内摩擦力较小，具有良好的流动（流变）性能；原料颗粒也要有最佳的级配、分布和分散；外加载荷系统还要可控，以保证坯体密度和较高的强度。为了满足成形过程的要求或提高烧结活性和产品的性能，对成形前的粉料进行一些预处理十分必要。

（1）粉体材料的预处理

1）预烧　为了保证化学配比准确、结构均匀致密、减少烧结收缩、增加粉末的活性和提高陶瓷的性能，有些陶瓷原料粉末需要进行预烧（煅烧）。如制备Al_2O_3陶瓷时，先要将工业氧化铝（γ-Al_2O_3）在1 200～1 400℃温度下煅烧，使其全部转化为α-Al_2O_3，减少烧结收缩。同时，可排除Al_2O_3中的Na_2O，提高原料的纯度，改善产品的性能。

2）预合成　在敏感陶瓷的制备过程中，主晶相必须形成某种特殊的化合物或固溶体。为了这个目的，有时少量的添加物并不是一种简单的化合物，而是一种多元化合物，如一种配方的组成为$K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3$ + 2%（质量分数）$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ + 0.5%（质量分数）MnO_2，$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$的含量很少，其中个别原料的含量就更少了。在这种情况下，如果配料时多元化合物不经预先合成，而是按传统配料方法一种一种地加进去，往往会造成混合不均匀和称量误差，导致化学计量的偏离，影响制品的性能。

预合成是利用固相反应法或液相法，将一定比例的原料生成某种化合物，粉碎后作为中间原料。固相反应法是将原料按比例称量后球磨混合，压制成块体或粉末状在高温下煅烧，生成所需化合物。此方法工艺简单，但由于还是存在粉料混合均匀性差的问题，会影响煅烧料组分分布的均匀性。液相法是将原料以溶液状态混合，可以达到原子、分子水平的混合，让溶液中混合的组分反应，产生沉淀，从而得到细而均匀的粉料。

3）配料与混合　配料是陶瓷工艺中最基本的环节，它对制品的性能和以后各道工序的影响很大，必须严格、认真



进行。配料是按瓷料的组成，将所需的各种原料精确称量。

混合常常采用机械混合法或化学混合法。机械混合法是采用球磨方法，在原料混合的同时也进行了粉碎。化学混合法是将化合物粉末与添加组分的盐溶液混合或各组分在盐溶液内进行混合。配料混合时要注意加料的先后次序和加料的方法，以保证配料的准确性和混料的均匀性。湿法混合主要采用水作溶剂，但在氮化硅和碳化硅等非氧化物系的原料混合时，为防止原料的氧化应采用有机溶剂。超细粉大多凝聚成牢固的团聚体，混合时大多要添加适当的分散剂。

4）塑化　由于陶瓷脆而硬，加工非常困难，费用很高。只有在坯体时就具有正确的形状和精密的尺寸，才能使陶瓷制品不加工或少加工。故往往在陶瓷烧结之前，按其作用、功能的要求，预先制成必要的形状和尺寸（应考虑烧结收缩变形等问题），这就要求瓷料必须具有一定的可塑性。许多新型陶瓷的原料没有可塑性，因此成形的配料必须先进行塑化，所谓塑化是指利用塑化剂使原来无塑性的坯料具有可塑性的过程。

5）造粒　为在压制成形时获得均匀的成形坯体，往往需要对陶瓷粉体进行造粒处理。造粒是在很细的粉料中加入一定量的塑化剂，制成粒度较粗（约20~80目）、有一定粒度级配、接近于球形的二次粒子，使其具有良好的流动性，有利于压制成形，提高坯体的均匀性和致密性。由于造粒后的二次粒子具有适当的粒径和强度，流动性又好，因此在压制成形前不被破坏并能均匀充满形状复杂的模具，在成形压力下，二次粒子被破坏而实现粉料的紧密堆积。

最常用的造粒方法是喷雾干燥造粒法，这种方法产量大，可以连续生产。其他造粒方法有冷冻干燥、加压造粒法等。

（2）成形

成形在整个新型陶瓷材料的制备科学中起着承上启下的作用，是制备高性能陶瓷及其部件的关键。成形过程造成的缺陷往往是陶瓷材料的主要缺陷，而且很难在烧结过程中消除，因此控制和消除成形过程中缺陷的产生，促使人们要对成形工艺加以深入的研究。在干法成形、注浆成形等传统工艺不能满足现代技术要求的情况下，适合于制备高密度和复杂形状素坯的各种新的湿法成形工艺应运而生，也使陶瓷成形过程中的制备化学研究愈来愈显现其重要性。成形技术除常规的挤压成形、模压成形和可塑成形（又称挤塑成形）外，目前较为常用和先进的是注凝成形技术。

注凝成形技术是20世纪90年代初由美国橡树岭国家实验室的O.O.Omatete等人提出的一种新的陶瓷成形技术。它是传统的注浆成形工艺与有机化学理论的结合。具体地说，将陶瓷粉料分散于含有有机单体的溶液中，制成高固相体积分数的悬浮体（体积分数>50%），然后将其注入到一定形状的模具中，通过大分子的原位网状聚合，使粉体颗粒聚集在一起。这种方法使单体溶液成为负载陶瓷粉体的低黏度载体，通过交联作用使浆料形成聚合物的凝胶。注凝成形技术因采用水系而适合于大多数粉体，便于操作，成本较低，图14.7-9是注凝成形工艺流程图。表14.7-2是Al_2O_3注凝成形的典型工艺条件。可以看出，影响注凝成形的主要因素有催化剂、引发剂用量以及泥浆制备时的分散剂用量和pH值等。制备低黏度、流变性良好的高固相体积分数的浆料是注凝成形工艺的关键。注凝成形是一种接近净尺寸的原位成形方法，已成功地用于Al_2O_3等敏感陶瓷材料的制备。其注凝成形的凝胶时间由加入到浆料中的引发剂和催化剂用量以及制备过程的温度所控制，在干燥过程中Al_2O_3浆料的总线收缩仅为0.5%左右。其缺点是脱膜工艺复杂，一般不使用于大尺寸部件的成形。

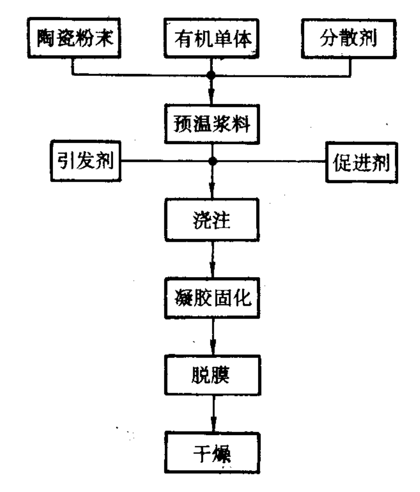


图14.7-9　注凝成形的工艺流程

表14.7-2　Al_2O_3注凝成形的典型工艺条件

成形参数	工艺条件
有机单体	$C_2H_3CONH_2$，预混中含量14%（质量分数）
交联剂	$C_2H_{10}N_2O_2$，预混中含量0.1%~1.0%（质量分数）
催化剂	$C_6H_{16}N_2$，9~5.6 mol/L（泥浆）
引发剂	$(NH_4)_2S_2O_8$，0.17~0.4 mol/L（泥浆）
固相含量	55%（体积分数）

4.4　陶瓷材料的烧结

成形后的陶瓷坯体，通过加热，使粉体颗粒产生黏结，经过物质迁移，在低于熔点以下使粉末成形体变成致密、坚硬烧结体的致密化过程称为烧结。

陶瓷是一种多晶材料，其性能不仅与材料组成有关，而且还与材料的显微结构有密切关系。烧结过程直接影响陶瓷材料中的晶粒尺寸与分布、气孔尺寸与分布以及晶界体积分数等参数，进而对陶瓷性能产生重要影响。因此，烧结是决定陶瓷制品的显微组织和综合性能的关键工序。烧结的实质是将粉末坯块在适当环境或气氛中加热到低于其基本组元的熔点温度以下进行保温，然后冷却至室温。烧结过程通过一系列的物理、化学变化，使粉末颗粒聚集体变成晶粒结合体，多孔体变成致密体，使坯块强度和密度迅速增加，使烧结对象的其他物理、力学性能也得到明显的改善，达到所需的物理和机械性能标准。普通常压烧结一般要在原料粉末中添加烧结助剂令其成形，然后在大气压下进行烧结。除此之外，其他常用的典型烧结方法还有热压烧结、活化烧结、热等静压烧结和微波烧结法等。

（1）热压烧结

热压烧结又称压力烧结法，是对较难烧结的材料或生坯在模具内施加压力，同时升温烧结的工艺。其中，恒压法是指在整个升温过程中都施加预定的压力；高温加压法是在高温阶段才加压力；分段加压法是在不同温度区间施加不同压力，通常低温时加低压，高温时加到预定的压力。此外还有真空热压烧结、气氛热压烧结、连续加压烧结等。在热压中，使用最广泛的模具材料是石墨。也可选用氧化铝和碳化硅等。加热方式几乎都采用高频感应方法。热压法的缺点是加热冷却时间长，且产品须加工处理，生产效率低下。一般



来说采用热压烧结工艺制备的陶瓷具有晶粒均匀细小，结构紧密，界面处很少有气体或杂质凝集的特点。外加压力能有效地促进瓷件收缩，能得到接近理论密度的致密陶瓷。譬如，用热压烧结工艺制备的 PLZT 陶瓷，其密度可达理论密度的 99%以上。

（2）活化烧结

活化烧结是指采用物理或化学的措施使烧结温度降低，烧结速度加快，或使烧结坯密度和其他性能得到提高的烧结工艺。粉末烧结是一个复杂的物理化学过程，烧结速度常数 K 可用式 $K = A\exp(-Q/RT)$ 表示。式中，A 为包括原子碰撞的“频率因子”在内的实验常数；Q 为烧结活化能；T 为烧结温度。通常把能降低活化能 Q 和增大碰撞因子 A 的烧结工艺称为活化烧结。亦有的文献仅把能降低活化能 Q 值的烧结称为活化烧结，把提高 A 值的烧结称为强化烧结。实现活化烧结的物理措施主要有采用交变磁场、高能粒子辐照、超声振动等；化学措施主要包括在烧结气氛中引入卤化物等反应气体，在粉体材料中添加微量活化元素以及对压坯进行预氧化或周期性氧化-还原等。目前，活化烧结的主要工艺有：

1）添加微量活化元素，如在 W、Mo、Ta、Nb、Re 等难熔金属粉末中添加 Pd、Ni 等元素的烧结。

2）预氧化烧结，将粉末或压坯在空气或水蒸气中低温处理，使粉末表面生成适当厚度的氧化膜，然后在还原性气氛中烧结。

3）施加机械振动、超声振动、采用电磁场辅助等活化烧结过程。

活化烧结的物理、化学本质是改变粉末表面状态，提高粉末表面原子的活性和原子的扩散能力，从而达到降低烧结温度，缩短烧结时间，提高烧结效率的目的。

（3）高温热等静压烧结

该方法是用金属箔代替加压成形中的模具，采用氩、氮、氦等惰性气体作压力传递介质，在高压容器内用 50～200 MPa的压力。从各个方向同时压缩原料粉末并同时加热的方法。该方法与一般热压法相比，主要优点是物料受到各向同性的压力，陶瓷的晶粒细小且无方向性，显微结构均匀。同时该方法施加高压，使陶瓷坯体的烧结温度比热压法低，它将等静压成形工艺与高温烧结相结合，可使瓷件的致密度进一步提高。

（4）微波烧结

微波烧结是近年来在敏感陶瓷材料制备中应用较多也比较先进的一种烧结方法。该方法提出于 20 世纪 60 年代中期，到 70 年代中期得到系统研究。微波烧结以其特有的节能、省时等优点，得到工业界和学术界的广泛重视。微波烧结法的原理是基于材料对微波的吸收，通过材料与微波的电场或磁场耦合，将微波能转化为热能来实现的。由于是微波与材料直接耦合，导致整体加热，可实现较大区域的均匀加热，使材料内部热应力减小，从而减小了在一般烧结工艺中出现的材料开裂和变形的倾向，这一点对于导热性较差的陶瓷材料尤其有利。微波加热还可在不造成生坯开裂的情况下快速脱除水分、成形剂和吸附的气体。由于加热过程中，在材料中形成内部高、表面低的温度分布，有可能获得特殊的显微组织。微弱电磁场还能促进烧结，从而实现较低温下的材料致密化，得到细晶组织。由于材料吸收的能量与其内部电、磁场强度的二次方成正比，而且不同材料、不同物相对微波的吸收存在差异，因而有可能通过控制电磁场大小进行选择性加热或进行选择性化学反应，从而合成新材料和新结构。研究表明微波辐射有促进致密化，促进晶粒生长，加快化学反应等效应，因而在烧结中，微波不仅只是作为一种加热能源，微波烧结本身也是一种活化烧结过程。迄今为止，陶瓷材料是微波烧结应用研究最多的对象，人们已深入研究了陶瓷材料 Al_2O_3、ZrO_2、Si_3N_4、AlN、ZnO、铁氧体、PZT 等材料的微波烧结，表明微波烧结 Al_2O_3 和 ZrO_2 等可以明显地降低烧结温度，缩短烧结时间，即微波具有促进烧结致密化的作用。

烧结过程是一个十分复杂的高温过程，涉及许多物理、化学问题。由于有关陶瓷烧结的理论和工艺在许多教材和相关专著中都有比较详细的分析和叙述，在此不作更为详细的讨论。

（5）陶瓷材料表面的金属化

为了实现敏感陶瓷与金属材料的焊接（如形成半导体敏感陶瓷元件的金属电极等），在陶瓷表面牢固地形成金属薄层的工艺称为陶瓷材料的表面金属化。金属化的常用方法有烧渗法、化学镀法和真空蒸发法等。工业上多用的烧渗法也叫被银法。电极浆料经涂覆、烧渗后，银层应连续致密地覆盖陶瓷表面，且外表平整、光滑、厚度均匀，电阻小于 0.05 Ω/℃，对陶瓷表面的附着力大于 0.35 MPa，应该具有良好的抗氧化和可焊性，膨胀系数也应与瓷体匹配，且不与瓷体发生化学反应。烧渗法主要工序为敏感陶瓷的表面处理→银电极浆料的配制→印刷或涂覆→烧渗。

5　精细结构半导体材料的制备

鉴于多孔材料、纳米材料、超晶格及其他低维材料在传感器材料中所占的比重越来越大，尽管以这些材料为基础的各类传感器中，目前只有极少量的传感器如量子阱红外探测器等进入实用化，大多数传感器的研究与开发目前尚处于实验室水平，距实用化还有一段距离。但这些材料微结构上的特点导致它们作为传感器材料具有许多常规材料所不具备的优势，使其在传感器的应用方面具有潜在而广泛的应用前景。因此，对这些精细结构的材料及应用作大概介绍。

5.1　多孔材料及其制备

（1）多孔材料的特点及应用

多孔材料的特点是密度小、孔隙率高、比表面积大，特别是孔径在纳米量级的多孔材料，对气体有选择性透过作用。这些优势使得多孔材料在传感器应用当中所占的比重越来越大。就拿湿敏传感器讲，陶瓷湿度敏感材料主要是利用陶瓷烧结制备时形成的多孔结构，吸附或凝聚水分子作为导电通路，从而改变陶瓷本身的电导率或电容量。利用多孔结构陶瓷的电导率或电容率随外界湿度变化的特点，可以制成湿度传感器。因此，多孔 Al_2O_3、多孔 SiO_2 等多孔材料在湿敏传感器中受到重视。再比如多孔硅因具有强室温光致可见光发光特点而引起人们对其关注。实际上除了发光之外，多孔硅的另一重要应用领域就是传感器。多孔结构的形成，一方面使硅材料具有很大的内表面积，同时又提高它的表面活性，使其对外来分子的吸附能力增强，而且对周围环境（温度、气氛、光、湿度等）特别敏感，因此可以灵敏地检测气态和液态的分析物。通过电化学方法调节多孔硅孔洞的直径和对表面作化学修饰，从而控制被吸附分子的尺寸和类型，由此发展了各种多孔硅传感器，通过测量电容、电阻、光致发光和光反射等物理参数的改变来检测有毒气体、溶剂、炸药、DNA 和蛋白质等，对于某些情况，检测灵敏度可达 10^{-9} 量级。除了用作湿敏、气敏传感器之外，采用多孔硅 SOI 材料制作的压力传感器的工作温度可达 350℃以上，远远高于一般 pn 结隔离的压力传感器的工作温度（约为 120℃），且灵敏度极高。

（2）阳极氧化

多孔材料的制备最通用的方法是阳极氧化法，这个方法在第三节的电沉积制膜工艺中曾经提到，但主要考虑的是

"阴极沉积"，在这里我们最为关注的是它的阳极作用。

金属或合金在溶液中浸渍，利用化学反应及电化学反应在金属表面制备反应生成物薄膜的处理叫作化成处理，其中用电化学阳极氧化反应制备保护性氧化薄膜的处理叫作阳极氧化。

形成阳极氧化膜的平衡条件是 Pourbaix 的电位 - PH 关系，薄膜的生长在形成速度大于溶解速度的条件下才有可能。膜的形成反应是典型的不均等反应，其反应过程为

$$M + nH_2O \longrightarrow MO_n + 2nH^- + 2ne \quad (14.7\text{-}12)$$

金属的溶解反应为

$$M \longrightarrow M^{2n+} + 2ne \quad (14.7\text{-}13)$$

氧化物 MO_n 的溶解反应为

$$MO_n + 2nH \longrightarrow M^{2n} + nH_2O \quad (14.7\text{-}14)$$

经过上述的共存反应形成氧化膜。在薄膜形成初期，式 (14.7-12) 和式 (14.7-13) 反应同时发生，溶解反应产生金属离子和水。在金属表面形成氧化物薄膜之后，金属的活性溶解停止。这时，在绝缘性金属氧化膜中，通过金属离子和电子穿行，在膜的表面继续形成金属氧化膜。由于这种氧化膜通常是电子的不良导体，膜的生长主要依赖于离子在膜中的迁移（离子导电），为持续通过离子的迁移而构成薄膜的生长，就必须在阴极和阳极两端加上很强的外加电场（10^5 ~ 10^7 V/cm）。

在阳极氧化工艺过程中，金属表面的氧化膜的形态根据电解溶液的不同可分为多孔形和屏障形两种。一般来说，在含有二氯基酸的硫酸、草酸、磷酸等酸性水溶液中可生成厚的多孔形膜；在硼酸盐、磷酸盐等中性溶液中可生成薄的致密屏障形薄膜。但是两者的生成机理及氧化物膜的性质没有本质差异，所以不能从本质上加以区别。可解释为：膜形成时，如果膜产生局部溶解，则多孔形膜持续生长；如果不发生溶解，就生成薄的屏障形膜。

(3) 多孔硅薄膜的制备

最早提出的也是至今最常用的制取多孔硅的方法是电化学腐蚀法。把样品 Si 片接电源阳极，用铂片作为阴极，最常用的电解液为 HF，或 HF 加乙醇。多孔硅的生长与许多因素有关，如 Si 片的导电类型、电阻率和晶向、溶液的成分和浓度、电流密度和环境温度等，此外生长对光照也很敏感。

多孔硅生长的化学反应过程较复杂，至今并不完全清楚，但对一些基本过程已有较一致的看法。在 HF 溶液中，硅的化学腐蚀速度（无电场作用）是极慢的，其表面硅键被氢钝化，可以组成 Si-H 和 $Si\text{-}H_2$ 两种键。被氢钝化的硅表面在电化学腐蚀过程中，必须从样品体内获得一个空穴，F 才能置换一个 H。失掉了一个 H 后，硅上的另一个 H 稳定性下降，另外的 F 可以取而代之，并向样品释放一个电子。放出的两个 H 构成一个 H_2，失掉了 H 钝化的 Si，被 HF 溶解，产生 SiF_4，进而与 F^- 结合形成 SiF_6。一般假设样品与溶液之间形成肖特基接触，电解时所加电压，对 p 型样品肖特基接触是正偏，而 n 型样品则是反偏。发生反应的条件之一是向反应界面提供空穴。所以，一般在 p 型硅上多孔硅易于生长，而 n 型 Si 上往往需要光照激发空穴，或由加于肖特基接触上的反偏压而产生，反应过程中不断释放出气泡。

图 14.7-10 是一种常见的阳极氧化池结构示意图。紧贴硅片之后置一铝片，并用密封圈仅使硅片的正面接触阳极氧化液。在制作多孔硅时，采用单面抛光的 p 型单晶硅片，晶向为 (100)，电阻率为 5 ~ 8.8 Ω·cm。为了使其有良好的欧姆接触，先把单晶片在无水乙醇和丙酮中超声清洗，然后在其背面蒸镀一层铝膜。直流电化学腐蚀的条件是：室温并且无光照。所用的腐蚀液为 HF（> 40%）：C_2H_2OH = 1:1 的溶液，腐蚀电流密度为 10 mA/cm²，通过时间为 10 min。对于低电阻率硅片，由此可获得均匀性好的多孔硅层。对于高电阻率硅片，为获得好均匀性好的多孔硅层，须在制备欧姆接触之前于硅片背面进行离子注入（n-Si 注磷，p-Si 注硼；注入的剂量大于 $10^{15}/cm^2$，能量约为 80 keV）。

制备好的多孔硅置于紫外灯之下照射，可以观察到其发射的红橙光。

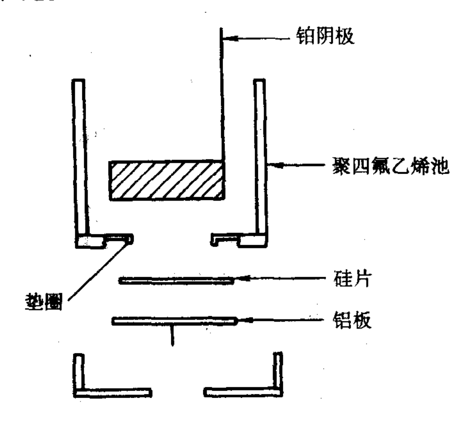


图 14.7-10 常见阳极氧化池示意图

(4) 多孔 Al_2O_3 厚膜制备

铝和铝合金的阳极化膜可以在不同的电解液中生成。在阳极氧化膜实际不溶解的电解液中，铝和铝合金表面生成壁势垒。这类溶液包括硼酸、硼酸铵和酒石酸铵的水溶液，铬酸盐和磷酸盐的中性水溶液，四硼酸铵在乙二醇和柠檬酸、苹果酸、乙醇酸等有机试剂中的溶液等。在具有侵蚀性的电解液中则生成多孔膜。工业上广泛用于生成多孔膜的主要电解液包括硫酸、草酸、磷酸和铬酸的水溶液，在某些碱性溶液中也可以生成多孔膜。譬如，用阳极氧化法制备 Al_2O_3 膜的一个典型工艺是：将经机械抛光和清洁去污后的高纯铝片放入 65℃的碱性溶液中，用 4.5 V 直流电势抛光5 ~ 6 min，随后将基片的一端置于 0℃、浓度为 50% 的 H_2SO_4 溶液中，通以 27 V 直流电进行致密（无孔）阳极氧化。氧化电流密度约为 0.05 ~ 0.1 mA/mm²，氧化时间约为 30 min。将基片的另一端进行非致密阳极氧化以获得多孔 Al_2O_3 膜，其氧化条件与前者相同，但电解液温度应为 30℃。氧化后的基片经水洗后，煮沸老化 30 min，消除 Al_2O_3 中气孔的细微裂纹。如果用于制备湿敏元件，可在真空度为 1.33×10^{-3} Pa的条件下，在整个 Al_2O_3 膜上方蒸镀一层薄金。在致密 Al_2O_3 膜上面的金膜处用导电胶粘接电极引线（超声点焊更好），铝基片则用机械固接的方法制成另一电极引线，器件经装配后干燥保存，以待标定。

多孔 Al_2O_3 膜还可以用等离子体喷涂等方法进行制备。一个典型工艺是：将粒度均匀 Al_2O_3 粉料（300 ~ 320 目）用纯度为 99.99% 的 N_2 气携带，利用送粉器和喷枪，使 Al_2O_3 粉经过高温等离子弧后喷涂到不锈钢载体的外表面上，形成厚度为 0.08 ~ 0.1 mm 的 Al_2O_3 薄膜。为使膜厚均匀，在喷涂时应将载体不断转动，同时通水冷却。

用等离子喷涂法所获得的 Al_2O_3 膜，结构为 $\gamma\text{-}Al_2O_3$，性能较为稳定；没有无孔的阻挡层；Al_2O_3 膜的纯度高；在 Al_2O_3 膜的孔隙中，不存在其他残存物，例如酸根等。

(5) 钛、锆、钽的阳极氧化

钛合金在酸性、碱性和中性电解液中均能通过阳极化在其表面成膜。关于钛合金的阳极化已有不少专利报道。钛的阳极氧化通常是在 5% ~ 10% 的 $(NH_4)_4SO_4$ 溶液中外加 25 V 的直流电压电解 72 h。近年来，也有在钼酸钠溶液中进行阳

极化的报道。但一般阳极化膜的厚度都很薄，大多限于100~200 nm的范围内。因此，开发具有工业用途的较厚膜层的工艺是人们感兴趣的问题。

锆的阳极化原则上可参照钛的氧化工艺进行。可用的电解液包括硫酸、硝酸、硼酸和柠檬酸的稀溶酸以及低浓度的硼酸钠或碳酸钠溶液。

钽的阳极化可以在多种水溶液中进行，也可以在非水溶液中进行。前者可以是硫酸、硝酸或硫化钠的水溶液，此时生成的膜层是由晶态的 Ta_2O_5 或 Ta_2O_5 的微晶组成；后者由 Ta_2O_5 和一层至今尚不明结构的双层膜层组成。

5.2 精细结构半导体材料在传感器中的应用简介

(1) 纳米材料和纳米结构

从广义上来讲间，纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。如果按维数来分，纳米材料的基本单元可以分为零维、一维和二维三类。零维是指在空间三维尺度均在纳米尺度，如纳米尺度颗粒、原子团簇等；一维是指在空间有两维处于纳米尺度，如纳米丝、纳米棒、纳米管等；二维是指在三维空间中有一维在纳米尺度，如超薄膜、多层膜、超晶格等。因为这些单元往往具有量子性质，所以对零维、一维和二维的基本单元分别又有量子点、量子线和量子阱之称。

纳米材料为凝聚态物理提出许多新的课题，由于纳米材料尺寸小，可与电子的德布罗意波长、超导相干波长及激子玻尔半径相比拟，电子被局限在一个体积十分微小的纳米空间，电子运输受到限制，电子平均自由程很短，电子的局域性和相干性增强，尺度下降使纳米体系包含的原子数大大降低，宏观固定的准连续能带消失了，而表现为分立的能级，量子尺寸效应十分显著，这使得纳米体系的光、热、电、磁等物理性质与常规材料不同，出现许多新奇特性。纳米材料另一个重要特点是表面效应。随着粒径减小，比表面大大增加，庞大的比表面，键态严重失配，出现许多活性中心，表面台阶和粗糙度增加，表面出现非化学平衡、非整数配位的化学价，这就是导致纳米体系的化学性质与化学平衡体系出现很大差别的原因。

所谓纳米结构是以纳米尺度的物质单元为基础，按一定规律构筑或营造一种新的体系，它包括一维的、二维的、三维的体系。这些物质单元包括纳米微粒、稳定的团簇或人造超原子、纳米管、纳米棒、纳米丝以及纳米尺寸的孔洞。纳米结构由于它具有纳米微粒的特性，如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应等特点，又存在由纳米结构组合引起的新的效应，如量子耦合效应和协同效应等。其次，这种纳米结构体系很容易通过外场（电、磁、光）实现对其性能的控制，这就是纳米超微型器件的设计基础，从这个意义上来说，纳米结构体系是一个科学内涵与纳米材料尚存在既有联系，又有一定差异的一个新范畴。

从基础研究来说，纳米结构的出现，把人们对纳米材料出现的基本物理效应的认识不断引向深入。无序堆积而成的纳米块体材料，由于颗料之间的界面结构的复杂性，很难把量子尺寸效应和表面效应对奇特理化效应的机理搞清楚。纳米结构可以把纳米材料的基本单元（纳米微粒、纳米丝、纳米棒等）分离开来，这就使研究单个纳米结构单元的行为、特性成为可能。更重要的是人们可以通过各种手段对纳米材料基本单元的表面进行控制，这就使我们有可能从实验上进一步调制纳米结构中纳米基本单元之间的间距，进一步认识它们之间的耦合效应。因此，纳米结构出现的新现象、新规律有利于人们进一步建立新原理，这为构筑纳米材料体系的理论框架奠定了基础。

(2) 纳米微粒

一般把颗粒大小在 1~100 nm 范围的微粒称作纳米微粒（纳米粉）。随纳米微粒粒径减小，比表面积增大，表面原子数增多及表面原子配位不饱和性导致大量的悬键和不饱和键等，这就使得纳米微粒具有高的表面活性，使其对周围环境（如光、温、气氛、湿度等）的变化十分敏感。因此可以用来制作各种传感器。

传感器是超微粒的最有前途的应用领域之一，一般超微粒（金属）是黑色，具有吸收红外线等特点，而且表面积巨大，表面活性很高，对周围环境敏感，因此早在 20 世纪 80 年代，松下电器产业的阿部等人就开发了氧化锡超微粒传感器，接着又开发了光传感器。但至今超微粒传感器的应用研究仍旧处于实验室阶段，要与已有的传感器相竞争，还需要一定的时间。但可望利用超微粒制成敏感度高的超小型、低能耗、多功能传感器。下面介绍纳米微粒在传感器方面的几种主要用途。

1) 气体传感器　气体传感器是化学传感器的一种，它是利用金属氧化物的电学性能（如电阻）随周围气氛中气体组成的改变所发生的变化来对气体进行检测和定量测定的。

用作气体传感器的微粒粒径为 1 μm 至几微米，粒子越小，比表面积越大，则表面与周围接触而发生相互作用越强，从而敏感度越高。目前已实用化的气体传感器有纳米 SnO_2 膜制成的传感器，它可用作可燃性气体泄漏报警器和湿度传感器。纳米 SnO_2 膜随温度变化能有选择地检测多种气体，在 66.7 Pa 的氧气中生成的膜，当温度由低升高时，能够分别有选择地检测 H_2O、乙醇和异丁烷气体。在 6.7 Pa 氧气中生成的膜对 H_2O 十分敏感，但对异丁烷气体不敏感。说明了传感器的敏感性能与材料制备的工艺条件有关。纳米气敏传感器具有常规传感器不可替代的优点：一是纳米固体材料具有庞大的界面，提供了大量气体的通道；二是工作温度大大降低，例如 ZrO_2 气敏传感器可使工作温度由原来的 800℃降低到 300℃，而这个温度恰好是氧离子传输敏感的温度，有利于设计高灵敏度的氧敏传感器；三是纳米传感器的尺寸比用常规材料制作的传感器尺寸大大缩小。

2) 红外线传感器　由 Au 超微粒子沉积在基板上形成的膜可用作红外线传感器。Au 超微粒子膜的特点是对可见光到红外线整个范围的光吸收率很高，当膜的厚度达 500 μg/cm² 以上时，可吸收 95%的光。大量红外线被金膜吸收后转变成热，由膜与冷接点之间的温差可测出温差电动势，因此，可制成辐射热测量器。

3) 湿敏传感器　利用纳米微粒与介孔固体组装成组装体的环境敏感效应，可制成纳米结构的传感器。Ag 纳米颗粒与介孔固体形成的组装体系，当 Ag 的含量约为 1%时，环境湿度小于 60%时，组装体呈透明的淡黄色。当环境相对湿度达 80%时，组装体变成黑色，经 200℃加热，体系恢复透明的白色。这种受环境湿度影响透明-不透明可逆转变的现象可以作为设计纳米微型开关的基础。

纳米微粒的制备方法在本章第四节已经介绍，一般用液相法就能获得纳米微粒。

(3) 一维纳米材料

1) 碳纳米管传感器　1991 年，日本 NEC 公司的 Iijima 等人利用电子显微镜观察石墨电极直流放电的产物时，发现了直径为 4~30 nm，长度达 μm 量级，管壁呈现石墨结构的多壁碳纳米管（CNTs)，宣告了准一维功能材料的诞生。自此以后，一维纳米材料因其具有独特的光学、电学性能而引起了人们的广泛关注，关于一维纳米材料的制备及应用的报道也日益增多。碳纳米管具有一定的吸附特性，由于吸附的气体分子会与碳纳米管之间发生相互作用，从而改变其费米能级，导致其宏观电阻发生较大改变。因此，纳米管可用作气体传感器，通过检测其电阻变化来检测气体的成分。



2000年，Jing研究小组首次用单根单壁碳纳米管制作为化学传感器，用来检测NO_2和NH_3气体。研究发现：当暴露在NO_2或NH_3中时，半导体单壁碳纳米管的电阻会增大或减小。与现有的固态传感器相比，纳米管传感器在室温下具有更快的响应速度和更高的灵敏度（可达10^3）。传感器可在气氛中缓慢恢复或加热到高温状态下恢复。

2）纳米带/线传感器　2001年，王中林等人通过在控制条件下高温热蒸发块体氧化物材料，并在低温下将其气相沉积到氧化铝表面，分别制备了半导体金属氧化物，如ZnO、SnO_2、In_2O_3及CdO和氧化镓纳米带。这些纳米带宽30～300 nm，宽度与厚度之比为5～10，长度可以延伸至几个毫米，合成的纳米带单晶的结构整齐，且无杂质，几乎没有缺陷和断层。并将单根SnO_2纳米带制作成气体传感器，用于测量CO及NO_2，展示了这一材料在纳米气敏传感领域所具有的光明应用前景。之后，许多研究小组也进行了这方面的研究。研究结果表明：单根氧化物一维纳米带/线可用于制作灵巧的传感器。这些传感器具有灵敏度高、稳定性好的优点，有的传感器还能在常温下工作。但由于受到制作成本高昂、检测条件苛刻等的限制，目前，这些传感器仅在少数实验室处于初步研究阶段，离实用化还有很长一段距离。

2002年，Walter等人用电沉积法在石墨基片上制备了直径为几十纳米到1 μm，长度可达μm的钼及钯金属纳米线，他们用聚合物薄膜表面支撑金属纳米线制造了化学传感器，并详细研究了该传感器对H_2的气敏性能。研究发现：由于当H_2被吸附到晶格中时，原来在单根纳米线轴线方向存在的断键数目减少，因而这些纳米线的电阻值的大小与H_2的浓度密切相关。传感器响应时间很短，仅为75 ms。

3）碳纳米管的合成　碳纳米管的制备方法很多，除了用碳棒作电极进行直流电弧放电法外，碳氢化合物的热解法也同样可获得大量碳纳米管。比利时的Ivanov等人通过乙炔在Co或Fe等催化剂粒子上热解长出几十纳米长的碳纳米管，有的为线圈形。Howard在充氧及稀释剂的低压腔中燃烧乙炔、苯或乙烯等获得了碳纳米管。多壁碳纳米管的生长不需要催化剂，单壁碳纳米管仅仅在催化剂的作用下才能生长，但有催化剂的情况下也可能生长多壁碳纳米管。有人在电弧放电阳极碳棒尖端置入Fe或Co催化剂，获得了单壁碳纳米管。实验证明，碳纳米管直径分布的宽度和峰值取决于催化剂成分、生长温度及其他条件。

（4）量子阱及超晶格

半导体超晶格的概念是IBM的日裔科学家江崎和华裔科学家朱兆祥在开发新的负阻器件时，于1969年提出来的。它是利用超薄层生长技术制备的一种新型的人工材料。这种材料是由两种不同的半导体材料以很薄的厚度（通常只有晶格常数的几倍到几十倍）周期地交替生长在一起而构成的，但整个结构仍保持自然晶格的连续性。但是，既然是两种材料以各自不变的厚度周期交叠，这就形成了一个人为的超自然规律。当然，并非任意两种材料，以任意厚度的交替叠合都会形成有特性的半导体超晶格。由于两种材料的导带边和价带边能量不同，因而能带在界面处发生陡变，形成沿Z方向（垂直于界面的方向）周期性排列的一维势阱，如图14.7-11所示。这时，电子在Z方向的运动是否受势阱壁的限制，取决于两种材料层的厚度。若各层的厚度远大于电子的平均自由程，则电子的运动就被限制在势阱层（窄禁带材料层）中，其行为只与材料原有的性质有关，能带结构不会发生显著变化。但是，若势垒层厚度小于电子的平均自由程，则势垒层（宽禁带材料层）对势阱层中电子的限制作用不复存在，电子在任何一个势阱层中出现的概率相等，在整个超晶格中作共有化运动。这种情形与把一个自由电子放入一维原子周期势场之后的情况类似，电子沿Z方向的运动将受到这个人为的附加超晶格周期势的影响。

除了这种用两种禁带宽度不同的材料构成的超晶格，即所谓异质结超晶格而外，还有用掺杂类型和浓度不同的同种材料构成的超晶格，譬如npnp结构或nipi结构。薄层间费米能级的差异在这种结构中构筑了电子和空穴的陷阱。

由于超晶格中电子运动的状态受到附加周期势场的影响，超晶格材料的能带结构将发生重大变化，其中的电子输运将与普通晶体或一般厚度薄膜中的电子输运有所不同。一些新颖的光电效应和其他物理现象在超晶格问世以来的30多年间源源不断地被揭示出来，极大地丰富了半导体物理、半导体材料物理和半导体器件物理的内涵。特别是能带分裂及分裂后子能带间的红外吸收与发射、负阻效应以及Wannier局域化效应等等，具有非常重要的实用价值。理论研究对半导体超晶格预言的这许多特殊性质，相继在器件应用中取得显著效果。一些以超晶格特性为基础的半导体新器件，如低阈值激光器和量子阱红外探测器等已实用化，首开精细机构半导体材料服务于人民生活与国防建设的先河。

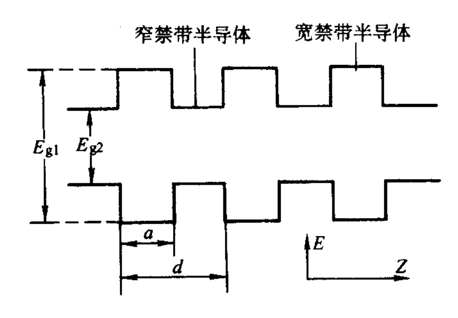


图14.7-11　半导体超晶格能带结构示意图

但是，超晶格的制备要在原子尺度上制造半导体薄膜，其厚度以原子层来计算，因而需要十分先进的薄膜制备技术。目前，主要利用分子束外延技术（MBE）和利用金属的有机化合物作为生长源的化学气相淀积技术（MOCVD）来制备半导体超晶格，其结构组元通常是Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅵ族的化合物及其固溶体，以及锗硅合金等，其势阱层厚度一般只有几个纳米。研究和实用的超晶格一般都有上百个周期。

除了晶体材料，人们也尝试用非晶材料制备半导体超晶格。既然相同的短程序可使同一物质的晶态和非晶态具有某些相似的性质，那么，当超自然程序加到非晶系统上来之后，某些在结晶超晶格系统中会出现的奇异效应，特别是那些与电子态等主要依赖于短程序的性质有关的效应，譬如量子尺寸效应、持久光电导等，也同样会出现在非晶半导体超晶格中，而非晶半导体超晶格的制备条件比较简单。

用于非晶半导体超晶格的材料主要是a-Si∶H，a-Ge∶H及a-SiC∶H、a-SiN∶H之类的硅基合金材料。

雪崩光电二极管（APD）是一种应用越来越广泛的光电探测器。Si中电子与空穴的碰撞电离系数之比高达2～100，因而是理想的雪崩探测器材料，但其工作波长对光通信应用要求不很理想。因此，Cappaso则提出了采用Ge/Si或InGaAs/Si量子阱或超晶格结构的光电探测器，将两种材料的优点有机地结合在一起，并使光吸收和电子信号的雪崩放大从区域上分离开，以提高光电探测效率。

1985年，West等在实验中观察到调制掺杂的GaAs/AlGaAs量子阱中由导带的子带间跃迁引起的强红外吸收。接着，Levine等报道了GaAs/AlGaAs共振隧穿红外探测器，其探测波长为10.8 μm，电流响应为0.52 A/W。

量子阱红外探测器的主要优点包括：响应速度快，探测率与HgCdTe探测器相近，探测波长可通过量子阱参数的调



整加以控制，而且利用 MBE 和 MOCVD 等先进工艺可生长出高品质、大面积和均匀的多量子阱材料，容易做出大面积的探测器阵列等。由于有这样多的优点，对量子阱光探测器，特别是红外探测器的研究引起了人们广泛的重视。

随着科学和技术的发展，半导体材料制备工艺也在不断进步，新的制备方法和制备工艺不断出现。也正因为有了材料工艺的不断进步，半导体新材料、新器件才得以不断涌现，反过来促进了科学和技术的发展。随着能带工程的运用，半导体低维结构（超晶格、量子结构）材料及器件的发展，将为开发多功能、集成化、智能化的传感器件打下良好的基础，充分展示半导体敏感材料广阔的发展前景。

编写：雷天民（西安理工大学）



第8章　敏感材料的表征

敏感材料是指对电、磁、光、声、热辐射、压力变化、气体或化学物质敏感的材料。可用来制成各种的传感器件，用于各种探测系统，如电磁敏感材料、光敏材料、压电材料等。这些材料有陶瓷、半导体和有机高分子化合物等多种，其性能是由内部的微观组织结构所决定的。表征对于系统地发展新材料以及了解新材料的性能是十分重要的，要准确的表征材料，首先，要了解特定的设备与分析技术如何能提供是哪些因素使得材料性能独特的详细信息。同时，要知道哪些信息对充分表征具体的材料是必需的，知道如何运用这些信息去解释材料的行为，发展新材料，改善已有材料。这些技术的适用性取决于所提供的是什么样品，以及样品对给定探针的响应范围等。对于敏感材料的表征主要从敏感材料组分、结构和状态等方面进行分析，重点介绍一些在敏感材料组分、结构和状态分析中经常用到的一些表征方法。

1　敏感材料组分分析

在用敏感材料制造传感器件时，也常常需要根据不同要求采用多种不同的方法对材料进行化学组成成分的分析。在这些分析中需要识别的化学物质的种类很多，几乎包括元素周期表内的全部元素；对分析方法灵敏度的要求也很宽，可从 10^{11} 原子/cm^3 变化到 10^{21} 原子/cm^3；对空间分辨率的要求有时也会很高，例如对薄层材料的化学成分或掺杂原子纵向分布的测量就往往需要达到原子尺度。而且，材料的组分分析方法非常多，除了传统的化学分析技术外，还包括质谱、紫外、可见光、红外光谱分析，气、液相色谱，核磁共振，电子自旋共振、X射线荧光光谱、俄歇与X射线光电子谱、二次离子质谱，电子探针、原子探针和X射线能谱等。

1.1　X射线光电子谱分析（XPS）

X射线光电子谱仪（X－ray photoelectron spectroscopy，XPS或 electron spectroscopy for chemical analysis，ESCA）、俄歇电子能谱（auger electron spectroscope，AES）和二次离子质谱（secondary ion mass spectrometry，SIMS）是目前广泛使用的三种组分分析技术。XPS和AES可检测原子序数大于2的所有元素；而SIMS可检测所有的元素。XPS主要获取表面元素和化学键信息，此外。还可得到元素深度分布和价带结构等信息；AES主要获取表面元素信息，此外还可得到元素深度分布和表面成像以及化学键等信息；SIMS主要获取表面元素和同位素信息，还可得到元素深度分布和表面成像以及化合物等信息。XPS的最大特色在于能获取丰富的化学信息，定量分析好，对样品表面的损伤最轻微；AES的最大特色是空间分辨力非常好，具有很高的微区分析能力，可进行表面分布成像。SIMS的最大特色是检测灵敏度非常高，并可分析H和He以及同位素，可作微区、微量分析以及有机化学分析。

X射线光电子谱仪主要用于对各类材料的表面和界面的组成和结构特点进行研究分析，如：聚合物材料、金属材料、非金属材料等。仪器包括XPS、微区分析XPS、图像分析的XPS和俄歇电子能谱分析（AES和SAM）等部分。能够进行以下几方面的分析功能：元素的定性、定量分析；元素的化学状态、比化学状态的测定；表面分子结构；元素及分子状态在表面的分布图；元素及化学状态的深度分布分析等。

（1）基本原理

用X射线作用于样品的表面，如果入射X射线的能量足够高，入射结果就会在样品中激发起内壳层电子的发射，产生光电子。通过分析光电子的能量分布可得到光电子能谱。设 E_0 为入射X射线的光子能量，E_b 为发射电子的束缚能，ϕ_s 能谱仪的功函数，E_K 为发射电子的能量（光电子的动能），其大小可表示为

$$E_K = E_0 - E_b - \phi_s \qquad (14.8\text{-}1)$$

由于在确定的分析中 ϕ_s 和 E_0 固定不变，所以束缚能不同的电子就会在光电子发射谱中产生相互分离的峰。利用这种现象对被测物表面进行化学分析的方法被称为X光电子发射谱法（XPS），或电子能谱化学分析法（ESCA）。

入射X射线束通常采用低能电子轰击铝质或镁质阳极的办法产生。从镁发出的 K_α 辐射线的能量为1 253.6 eV，线宽0.48 eV；从铝发出的 K_α 辐射线的能量为1 483.6 eV，线宽0.5 eV。采用铝或镁作X光源时，XPS能提供表面附近几个单原子层中的化学信息，进行材料表面层元素的定量分析、判断元素的化学状态、元素在表面的分布以及元素及化学组成的深度分析等。

（2）谱线识别

X射线照射在样品上，可使原子中各轨道电子被激发出成为光电子，无能量损失的光电子，其能量的统计分布就代表了原子的能级分布情况。在无外磁场作用的情况下，电子能量用 $E = E_{nlj}$ 表示，n 为主量子数；l 为轨道量子数；j 为内量子数又叫总动量量子数。对光电子的标志采用被激发电子原来所处的能级表示。如，有 K 层激发出来的电子称为1s光电子；有 L 层激发出来的则分别记为为2s，$2p_{1/2}$，$2p_{3/2}$ 光电子；有 M 层激发出的光电子可依次记为3s，$3p_{1/2}$，$3p_{3/2}$，$3d_{3/2}$，…。不同材料被激发出的光电子的特征峰不同，特征峰是鉴别元素的依据。在分析时，要注意把特征峰和其他峰相区别，避免混淆。①首先要识别存在于任意一谱图中的ClS、OlS、C（KLL）和O（KLL）谱线；②识别谱图中存在的其他较强的谱线。识别与样品所含元素有关的次强谱线，同时要注意有些谱线会受到其他较强谱线的干扰等。

XPS中，可用 Ar^+ 离子剥离法进行组分深度分布的分析。XPS的深度分辨率较高，但XPS的横向分辨率很差，因为X射线束不像电子束那样细，其截面直径一般为1～2 mm。

XPS由于以下3个优点常被用作AES的补充或替代方法：①因为X射线诱发的离解和脱吸附的散射截面比电子轰击的相应截面要小得多，因而可以用XPS非破坏性地对辐射敏感材料进行分析；②在X射线光电子谱仪中配有电子中和枪，可以用XPS可分析绝缘体；③由于原子内壳层电子的能级还受到价态及化学键类型的影响，用XPS可得到关于化学键的信息。不同化学键的束缚能往往有较大的差别，而XPS技术的典型能量分辨率为0.5 eV，因而对不同的化学键不难作出识别。

1.2　俄歇电子能谱分析（AES）

俄歇电子能谱（AES）的基本原理是俄歇效应。当原子的内层电子被激发形成空穴后，原子处于较高能量的激发态，这一状态是不稳定的，它将自发跃迁到能量较低的状态

(退激发过程)，其中非辐射退激发过程通过原子内部的转换过程把能量交给较外层的另一电子，使它克服结合能而向外发射（Auger过程)。向外辐射的电子称为俄歇电子，其能量仅由相关能级决定，与原子激发状态的形成原因无关。因而它具有“指纹”特征，可用来鉴定元素种类。

俄歇电子专指因接受了另一电子在状态跃迁时释放的能量而发射至更高能量状态甚至样品体外的电子。这种电子是法国人M. P. Auger在研究用高能电子束轰击金属表面而产生的各种二次电子的性质时，于1925年发现的。由于俄歇电子在众多二次电子中所占比例甚小，对它的探测比较困难。直到1967年有人用电学微分方法使俄歇电子的谱峰在缓慢变化的二次电子流背景中鲜明显现出来之后，俄歇电子能谱术才在表面分析中得到实际应用。

(1) 二次电子能谱

众所周知，当用电子束轰击固体表面时，在固体表面之外会发现来自固体的电子。为区别于轰击固体的入射电子，将这些电子称作二次电子。参照图14.8-1所示的二次电子能谱可以看出，二次电子主要由以下三部分组成：

1) 弹性散射电子　这些电子是因为受到被轰击的表面原子（靶原子）的弹性散射而反射出来的入射电子，因而其能量与入射电子能量相同。在二次电子的能谱中，弹性散射电子很容易识别，除能量未变而外，强度很高也是一个特点。

2) 非弹性散射电子　在被反射回来的电子中，有一部分在与靶原子发生碰撞的过程中损失了部分能量。它们在二次电子谱中产生一个很宽的带，其能量位于由弹性散射电子产生的初始峰之下。但是，由于入射电子与导电电子集体振荡之间的耦合吸收，以及引起靶原子内壳层离化过程的吸收，这个谱带会叠加上一系列具有特征能量损耗的峰。这些峰较弱较宽，其高度随着能量向低能区的移动而逐渐下降。如果改变初始峰的能量，这些峰也会随之移动。

3) 真二次电子　上述两种电子与入射电子源出一门，严格说不是真正的二次电子，因而常常被称为伪二次电子。真正的二次电子是指靶原子发射出来的电子，是在入射电子对靶原子的电离过程中产生的。这些电子在二次电子谱中产生与初始峰分居两端的另一个强峰，能量分布很宽，大约从0到150 eV。在真二次电子的能谱中，经常可以观察到另外一些特征峰。这些峰不同于非弹性散射电子产生的特征能量损耗峰。对于确定的靶原子，它们的能量位置是固定的，不会随初始电子能量的变化而变化。这些峰是由靶原子发射的俄歇电子产生的，称为俄歇电子峰。

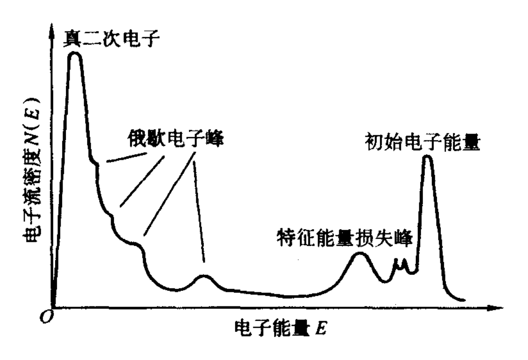


图14.8-1　电子束轰击材料表面产生的二次电子能谱

(2) AES原理

以硅为例来了解俄歇电子的产生过程。如图14.8-2所示，当Si原子处于基态时，其核外电子依一定的能量大小分布于K、L、M和N壳层上（图中只给出K、L壳层)。当Si原子从离散状态凝聚成固体时，这些能级扩展成相应的能带。在入射的高能电子（一次电子）的作用下，靶原子有可能因失去一个内层电子而处于不稳定的激发态。这时，外层电子因结合能较低会来填充内层能带中出现的空状态，而使原子处于能量相对较低的亚稳状态，同时释放出相当于始末两态能级之差的能量。譬如，当入射电子把K能级上的一个电子发射到真空中去之后，L_1能级上的电子就会向K能级上的空状态跃迁，释放出大小为$E_K - E_{L1}$的能量。这部分能量有两种可能的释放方式：一种是发射一个光子（即特征X射线)；另一种就是激发同一能级或另一能级上的电子。若此能量足够大，被激发的这个电子就有可能被发射到固体之外去。这个电子就是作为俄歇谱仪检测对象的俄歇电子。图中，退激发能量$E_K - E_{L1}$被传递给能级$L_{2,3}$上的电子，这个电子在脱离原子时所消耗的能量近似为$L_{2,3}$壳层电子的本征能量$E_{2,3}$，于是这样一个俄歇电子所具有的能量即为

$$E_{KLL} = E_K - E_{L1} - E_{L2,3} \tag{14.8-2}$$

由此式可以看出，俄歇电子能量只与原子的一些有关电子壳层的能量本征值有关。因此，依靠俄歇电子能谱的分析可以很方便地识别靶材料中的组分原子和杂质原子。

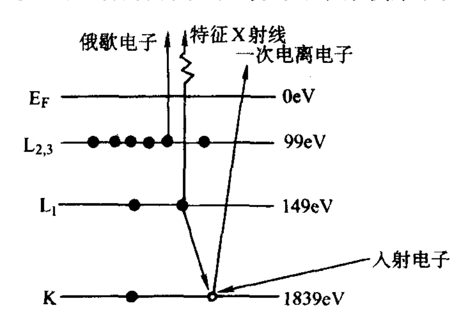


图14.8-2　单电离硅原子的部分能级与俄歇过程示意

根据一个俄歇电子在产生过程中涉及的三个电子壳层的名称来命名俄歇谱中的各个峰。例如上述例子中的俄歇峰叫做KLL峰，类似地还有LMM峰、MNN峰等。实验中通常根据俄歇电子产生概率最大的一个峰来识别物质。由于产生俄歇电子和发射X射线这两个过程具有互补关系，对应于一个内层电子的电离，要么产生一个俄歇电子，要么发射一个X射线光子，因此，俄歇电子能谱术特别适合于检测那些用电子探针难以检测的氢元素。但是，由于俄歇跃迁过程至少涉及三个电子，因此电子数少于3的H原子和He原子不可能发射俄歇电子；处于孤立原子状态的Li原子只有一个L层电子，因而Li原子必须在密度很高，以致价电子有可能实现共有化时才有可能产生KLL型的俄歇电子。在实际工作中，对原子序数$Z \leqslant 14$的元素进行俄歇电子能谱分析时一般利用KLL峰，对$14 < Z < 42$的元素进行俄歇电子能谱分析时用LMM峰，对Z不小于42的元素进行俄歇电子能谱分析时则用MNN峰。

在AES技术中使用的入射电子束的能量通常只有2～10 keV，它们在样品中只能透入很浅的表层。同时，俄歇电子的能量也比较低，一般在20～2 000 eV之间；俄歇电子在固体中的平均自由程也很短，通常在1 nm左右。因此，由分布在靶材料深层的杂质原子所产生的俄歇电子会因为非弹性散射失去过多能量而不再具有特征值。这就是说，俄歇电子谱在揭示靶材料的表面特征时不受材料体内情况的影响，因而是对材料进行表层分析的有力工具。

同时，若一边利用溅射离子枪对样品进行剥层处理，一边测量其新鲜表面俄歇峰的强度，还可以得到材料的组分和杂质元素的纵向分布情况。由于随着剥层时间的推进而获得的即时AES信号总是反映新鲜表面的化学组成，用这种方



法进行的纵向分布探测有很高的分辨率，相应的分布曲线无疑是十分准确的。

对于定量分析，被分析材料中元素 i 的浓度 C_i 用下式计算

$$C_i = \alpha_i I_i / \sum_j \alpha_j I_j \tag{14.8-3}$$

式中，I_i 是元素 i 的俄歇峰的强度；分母的求和表示材料各种组成元素俄歇峰的总强度；比例常数 α 根据标样确定。关于定量分析方法的详细介绍可参考有关文献。

AES 的横向空间分辨率主要取决于入射电子束的直径，这与产生有效数据所需的最小电流（约 5 nA）有关。现代俄歇电子能谱仪的横向分辨率一般都高于 100 nm。在非剖面分布的 AES 研究中，深度分辨率受到俄歇电子逸出深度的限制。对于低能俄歇跃迁来说，逸出深度基本上是一个单原子层；而高能跃迁的逸出深度则较大。

对于硅材料中均匀分布的杂质 P、As、O、C，AES 的检测极限（灵敏度）分别是 $1\times10^{19}\,cm^{-3}$、$5\times10^{18}\,cm^{-3}$、$5\times10^{17}\,cm^{-3}$、$5\times10^{17}\,cm^{-3}$。

（3）俄歇电子谱的应用

俄歇电子能谱术在半导体材料、器件和集成电路的研究与工艺中得到了极为广泛的应用。

1）研究金属-半导体接触的特性　金属-半导体接触几乎对任何一种半导体器件都是不可缺少的。这些接触，不管是欧姆接触还是肖特基接触，都是先在半导体表面淀积一层金属薄膜，然后进行适当的热处理，以形成一个很薄的合金接触区。这一层合金的品质与器件的工作特性有很大关系。但是，由于材料或操作方面的原因，其中常常含有氧、碳或其他杂质。用俄歇电子能谱术进行剖面成分分析可以发现这些问题，从而对制作工艺提出改进方向。

2）对表面吸附物和杂质沾污的分析　表面沾污会严重影响半导体器件的工作特性，用俄歇电子能谱术研究硅表面的氧化或氧吸附以及碳和其他杂质的污染是十分便利的。在半导体工艺中一个重要的表面污染源就是表面清洁处理本身。用俄歇能谱分析发现，用等离子体腐蚀清洗和化学清洗都在不同程度上造成了硅表面的氧和碳沾污，但用 r^+ 离子溅射过的表面没有氧和碳的俄歇峰。

3）研究 $Si\text{-}SiO_2$ 界面　对 MOS 器件的热生长 SiO_2 层与 Si 的界面进行的剖面俄歇电子谱探测发现：其 1611 eV 俄歇峰的强度随着探测点从 SiO_2 向 Si 的推进而减弱，而 1 618 eV 峰的强度则逐渐提高。这说明硅原子在界面区以两种化学状态存在，SiO_2 以不规则的形式延伸在硅中，界面实际是两边不整齐边缘的交错相嵌，其相嵌状况取决于生长条件。

用这种方法研究掺杂硅表面的热氧化还发现了氧化层中杂质再分布的现象。譬如，磷在界面区靠近硅的一侧聚集，致使氧化层的生长速率在磷浓度增高时有明显提高，界面区的范围也相应加宽。

4）对超晶格结构的研究　利用剥层分析可以观察超晶格结构中组分的周期变化。由于半导体超晶格的子层厚度通常只有十几个埃到二十几个埃，其他剖面组分分析方法往往没有这么高的分辨率。用 AES 法可以鉴定组分在子层界面上的变化是否足够锐利，各子层的厚度是否均匀等等。

5）超薄层的厚度测量　利用衬底中元素硅的 1 619 eV 俄歇峰和表面氧化硅膜的 1 670 eV 化学位移峰的相对高度可以测定氧化膜厚度。用这种方法可测量厚度比俄歇电子的逸出深度小 4 倍的薄膜。

6）扫描俄歇电子探针技术　用电磁场移动入射电子束对样品进行平面扫描，可以分析表面上的杂质分布是否均匀。更为有用的是，若将平面扫描与剖面分析结合起来，还可以发现集成电路中的电极穿通问题，即所谓“铝钉穿通”。这个问题是集成电路失效问题中一个常见的现象。“铝钉穿通”现象反映在俄歇分析中就是铝的不均匀俄歇扫描像。

1.3　二次离子质谱分析（SIMS）

SIMS 是表征材料表面薄层化学成分的离子束分析技术。能够分析包括氢在内的全部元素，而且能够给出同位素信息，分析化合物组成及分子结构，对很多成分具有 10^{-6} 甚至 10^{-9} 量级的高灵敏度检测，表面检测深度约几个原子层；还可以进行微区成像分析和深度分析。SIMS 原理是：载能离子经过聚焦，入射到处在超高真空中的待分析的样品表面，由于一次离子撞击时将动能转移给样品，引起表面的原子或分子以中性的和带电的两种状态发射出来，溅射的粒子中部分带电的就是二次离子。令这些离子首先通过一个加速电场获取一定的动能，然后再通过一扇形磁铁产生的磁场时发生运动轨迹的偏转。由于偏转程度与离子的荷电量和质量有关，收集这些二次离子并进行质量分析，即可得到二次离子谱，进而可对离子的物性予以识别。在实际应用中，不同离子的荷电量往往相同，主要是根据质量的大小来进行识别，因而称之为质谱分析。

设加速电压为 U，则质量为 m，荷电量为 q 的离子在加速电场中获得的动能可用其速度 v 表示为

$$\frac{1}{2}mv^2 = qU \tag{14.8-4}$$

离子以速度 v 运动于扇形磁铁的磁场中时受到的洛伦兹力应与向心力相等，即

$$Bqv = \frac{mv^2}{r} \tag{14.8-5}$$

式中，B 为磁通密度；r 是离子在扇形磁铁的磁场中作圆弧运动的轨迹半径。由以上二式解得

$$r = \sqrt{\frac{2Vm}{B^2 q}} \tag{14.8-6}$$

上式表明，质量不同，荷电量相同的离子在相同加速电场和偏转磁场的作用下具有不同的偏转半径，因而在磁场附近不同空间位置上探测到的是不同质量的离子。不过，真要固定磁场和电场而去移动探测器的办法显然不可取。在实用仪器中，探测器的位置是固定的，改变的只是磁通密度 B。

被分析物的离化也是质谱分析的关键环节。早期设备用加热或电子束轰击的方式使被分析物离解为单原子状态然后再令其电离，这种方法的空间分辨率较差，不适合于对半导体、特别是半导体表面的分析。在半导体材料科学和器件工艺学中经常使用的二次离子质谱术（SIMS）采用离子溅射法从固体样品的表面采样，溅射离子束为一次离子，溅射出来的离化被分析物为二次离子，因而叫二次离子质谱。

在 SIMS 谱仪中，一次离子可以是正离子也可以是负离子，束能一般为 5 ~ 15 keV。由于溅出物中只有离子才会产生 SIMS 信号，所以要选用能使被分析物离子产额最高的离子束作为一次离子。通常使用 Ar 离子作为一次离子。对电负性强的被分析物用带正电的铯离子束容易得到较高的负离子产额；对电负性较弱的被分析物用带负电的氧离子束容易得到较高的正离子产额。

为了避免样品的表面吸附对分析结果的干扰，分析前往往先用一次离子束在样品表面小面积内扫描溅射出一个大致平底的浅坑，然后对从坑的中央部分溅射出来的离化物进行质量分析。当一次离子的束流很小时，溅射速率很低，分析对象只来自几个单原子层，因而事实上是一种表面分析。结合离子溅射剥层进行 SIMS 分析，也可以得到被分析物在样品中的深度分布。SIMS 的横向空间分辨率与灵敏度往往不可兼顾，一般能达到约 0.5 μm 的横向空间分辨率，这对于分析带图形的器件乃至 VLSI 芯片都是够用的。SIMS 的纵向



(深度)空间分辨率受许多因素的限制，诸如坑底的组织结构、坑壁溅出物的干扰、离子剥层时杂质的再分布等等。

表 14.8-1 用SIMS分析硅中杂质的灵敏度

被检物	C_{min}/cm^{-3}	一次离子
$^{75}As^-$	5×10^{14}	Cs^+
$^{31}P^-$	5×10^{15}	Cs^+
$^{11}B^+$	1×10^{13}	O_2^+，O^-
$^{16}O^-$	1×10^{17}	Cs^+
$^1H^-$	5×10^{18}	Cs^+

SIMS的质量分辨率定义为 $M/\Delta M$，这里 ΔM 是在质量数为 M 处可检测到的最小质量差。$M/\Delta M$ 的典型值为250～5 000。质量分辨率对灵敏度产生影响的一个实例是：当系统中存在本底水汽时，探测硅中的磷是很困难的，因为 $^{31}P^+$ 的质谱信号与由水和硅相互作用生成的 $^{31}SiH^+$ 的质谱信号非常接近。为了区分这两个质量，要求质量分辨率高于3 500。这样一来，其灵敏度也就被限制到 $1\times10^{19}cm^{-3}$ 以下，远低于一般分辨率情况下的检测极限。表14.8-1列出了用SIMS检测硅中硼、磷、砷、氧、氢5种杂质的极限浓度(灵敏度) C_{min}。当然，要达到这个极限必须使用表中所建议的离子作为一次离子。

1.4 原子吸收光谱分析

半导体材料制备所用的原料和在器件制造工艺中使用的超纯水和超纯试剂中的痕量杂质，将对制备材料及器件的品质带来很严重的影响，需要加以严格控制。在监控这些痕量杂质的时候，常常要用到原子吸收光谱分析。

不同元素的原子从基态向激发态跃迁时，只能吸收一定频率的光子，原子吸收光谱术就利用这一点来识别杂质原子，并利用原子气体对入射光子的吸收率正比于原子密度这一规律来进行定量分析。

在一定温度下，一个含有大量原子的体系处在热平衡状态时分布在不同能量状态上的原子数目服从玻尔兹曼统计。若基态能量 $E_0=0$，基态原子的数目为 N_0，则能量为 E_i 的激发态上的原子数目

$$N_i=N_0\frac{g_i}{g_0}e^{-E_i/kT} \quad (14.8\text{-}7)$$

式中，g_i 和 g_0 分别是激发态和基态的统计权重。即便在1 000～2 000℃的火焰温度下，N_i/N_0 对绝大多数金属来说也是一个很小的数，譬如钠原子在3 000 K时的第一激发态与基态原子数目之比也只有 5×10^{4} 左右。因此，可以把基态原子的数目当作系统中全部原子的数目，使用原子吸收光谱只须测定基态原子对光量子的吸收。

将发射连续光谱的光源发出的光射入原子气体，能使原子跃迁的能量守恒关系得到满足的那一部分光子将被这些原子吸收。对吸收过程的定量测定满足下列关系

$$A'=\ln\frac{I_0}{I}=\alpha d=\frac{4\pi kd}{\lambda} \quad (14.8\text{-}8)$$

式中，α 是该原子气体对波长为 λ 的光的吸收系数；k 是消光系数；I_0 和 I 分别是波长为 λ 的入射光的强度和它透过了厚度为 d 的原子层后的剩余强度。在原子吸收光谱术中习惯于用消光数 $A=\log(I_0/I)$ 来描述物质对光的吸收，A 与上式定义的 A' 只相差一个常数。吸收系数 α 是一个只与光波长和原子的性质有关而与原子气体的密度无关的量。对于固定波长的两个同类原子气体样品的吸收，当样品的受光面积相等时，应有

$$\frac{A_1}{A_2}=\frac{d_1}{d_2}\frac{N_1}{N_2} \quad (14.8\text{-}9)$$

若其中一个是浓度已知的标准样品，则由消光数之比即可求得未知样品的浓度。现代的双光束分光光度计可以直接测出未知样品和已知样品的消光比，能比较迅速而精确地测定未知样品中的原子浓度。由于金属元素的原子吸收谱线通常分布在紫外到近红外的光谱范围，因而原子吸收光谱术的关键设备是一台双光束紫外-可见-近红外分光光度计。

分析工作的关键是样品的原子化和半导体中痕量元素的萃取。对硅样品的分析，通常采用在超纯 $HF+HNO_3$ 溶液中溶解并加热挥发掉基体硅，然后用稀酸溶液制取残余金属杂质的盐溶液的方法。

在半导体材料和器件工艺中已大量采用原子吸收光谱来分析有害金属杂质，例如对高纯硅中铜、铁、金、镉、铅、锰、镍、铬等深中心杂质的分析，对热生长 SiO_2 薄膜在钠离子玷污问题上的研究，对化合物半导体中掺杂剂的测定以及三元系合金的组份测定等等。至于对半导体工艺过程中的大气沾污、工作气体沾污、水和溶剂的沾污以及各种工艺器具沾污的研究，原子吸收光谱术更是大有用武之地。

1.5 红外吸收光谱分析

晶体中的原子振动以格波的形式在整块晶体中传播。格波的能量是量子化的，其能量子被称着声子。一个完美晶体中的点阵振动只能以有限的固定方式进行，称这些频率固定的振动方式为正则模式。一种材料的全部正则模式就构成了这种材料的本征声子频谱，不同物质的本征声子频谱各不相同。以某些模式进行的点阵振动会引起晶体中电偶极矩的变化，按照电磁场理论，频率与这些模式相同的光子进入晶体之后就会被点阵振动所吸收。由于声子的能量较低，具有相同能量的光子通常都在中远红外光谱的范围，因此我们把晶体的这种吸收称为红外吸收。

当晶体中存在杂质或缺陷时，其平移对称性即受到破坏，晶格振动的正则模式就会发生变化，从而引起声子频谱的改变。只要杂质或缺陷的密度足够高，跟杂质或缺陷的存在有关的那些非正则模式中只要是可被红外激活的，也会在红外吸收谱中表现出来。这种表现可能是一些新的峰，也可能是本底材料某个本征峰强度或宽度的改变。

表 14.8-2 室温下硅中氧和碳的红外吸收峰波数 cm^{-1}

氧	517	1 106	1 203
碳	570.3	586.33	604.9

对硅率器件而言，硅中杂质氧和碳的含量需要严格加以控制。最简单而又无破坏性的氧、碳含量测定就是利用红外吸收这种方法。表14.8-2列举了室温附近硅中由于碳和氧的存在而引起的一些特征吸收峰的波数。这些特征吸收峰分别代表着氧或者碳在硅晶体中的某个特征组态的一些振动模式。例如，波数为1 106 cm^{-1}(波长为9.04 μm)的吸收带代表的是键角为160°左右的Si-O-Si准分子的反对称伸缩振动模式，波数为604.9 cm^{-1}(波长为16.53 μm)的吸收带代表的是一个替位式 C^{12} 原子与最近邻硅原子组成Si-C键的伸缩振动模式。这两个吸收峰分别是硅中氧和碳的最强特征吸收峰，其宽度分别是32 cm^{-1} 和8 cm^{-1}，在实际检测时一般就只利用这两个峰。

被测杂质的含量与其某个确定振动模式的吸收峰的积分面积之间存在着固定的比例关系，因而为求杂质含量，原则上应求出该吸收峰的积分强度

$$I=\int_{\lambda_1}^{\lambda_2}\alpha(\lambda)\,d\lambda \quad (14.8\text{-}10)$$



不过，吸收峰的积分强度在峰的半高宽未因测量误差而展宽的前提下与峰值吸收系数 α_{max} 成正比。因此，只要在吸收谱上求出 α_{max} 而勿须作以上积分，即可计算杂质浓度。但需要注意的是，为了计算的准确性，应当考虑其他吸收机构对计算吸收峰强度的影响。在测量所涉及的波长范围内，硅有很多个正则振动模式的吸收峰，如表 14.8-3 所示。由表中数据可以看出，在用来测定氧含量的 1 106 cm^{-1} 峰附近和用来测定碳含量的 604.9 cm^{-1} 峰附近都存在着硅晶格多声子过程的干扰。由于氧、碳杂质本身的吸收系数并不大，这种干扰是不能忽略的。例如，当氧含量高达 1.3×1 018 cm^{-3} 时，相应的吸收系数只有 3 cm^{-1} 左右，而波数为 11^{18} cm^{-1} 的晶格吸收峰在这里的吸收系数就有 1.04 cm^{-1} 左右。碳的情况更加严重，碳含量为 10^{17} cm^{-3} 时，604.9 cm^{-1} 峰的吸收系数只有 0.99 cm^{-1}，而 610 cm^{-1} 峰的吸收系数高达 8 cm^{-1}。除了本征吸收的干扰外，在此范围内还有必要考虑自由载流子吸收的干扰以及光束在全射程中被空气中水与 CO_2 等分子振动的吸收所带来的干扰。

表 14.8-3　硅晶体中的一些本征红外吸收

模式	峰位/cm^{-1}	α/cm^{-1}	模式	峰位/cm^{-1}	α/cm^{-1}	模式	峰位/cm^{-1}	α/cm^{-1}
LO + TA	566	2.79	TO + LA	819	1.93	2TO + TA	1 118	1.04
TO + TA	610	9.29	TO + LO	886	2.17	2TO + LO	1 299	0.40
LO + LA	739	2.84	TO + TO	960	1.35	3TO	1 448	0.44

使用双光束红外光光度计可以同时解决空气吸收和本征吸收的干扰问题。这时，只须在对比光束的路程中放置一块氧、碳含量至少比被测样品低两个数量级以上的标准样品。当然，标样的厚度应与被测样品一样（其相对误差应不超过 0.5%），这种方法叫做样品参比法。按此方法，氧、碳含量可分别表示为

$$C_O = 9.63\alpha_{max} \quad C_C = 2.1\alpha_{max} \times 10^{-6} \tag{14.8-11}$$

或用浓度表示为

$$N_O = 4.81\alpha_{max} \times 10^{17} \quad N_C = 1.1\alpha_{max} \times 10^{17} \tag{14.8-12}$$

若不考虑光在样品内部多级反射的影响，以上诸式中的 α_{max} 即可按下式求出

$$\alpha_{max} = \frac{1}{d}\ln\left(T_0/T_{min}\right) \tag{14.8-13}$$

式中，d 为样品厚度；T_0 和 T_{min} 分别是样品红外吸收的基线透过率和最小透过率，其定义如图 14.8-3 所示，直接由测量得到的红外吸收峰取值。

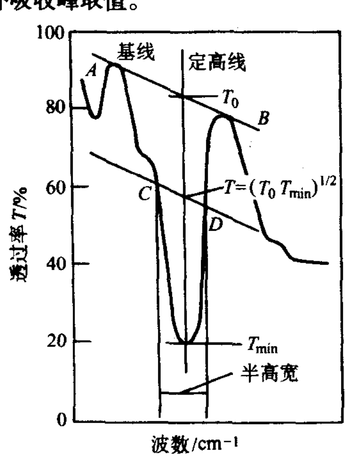


图 14.8-3　样品参比法 T_0 和 T_{min} 的定义

在实际工作中可将用以上算法获得的结果与用其他测试方法得到的结果进行对比校正，因此，有些实验室采用的计算公式虽与式（14.8-12）和式（14.8-13）类似，但系数略有不同。

若考虑多级反射的影响，则式（14.8-12）和式（14.8-13）中的 α_{max} 可由相应的透过率公式

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-ad}}{1-R^2 e^{-2ad}} \tag{14.8-14}$$

式中，$T = T_0 - T_{min}$，是样品的相对透过率；R 是样品的反射率。对于硅样品中碳、氧含量的测定，因为测定范围是波数 400～1 600 cm^{-1}，轻掺杂硅在此范围内的折射率视为常数，硅片抛光表面的相应反射率为 0.3，代入上式解得吸收峰处的吸收系数

$$\alpha_{max} = -\frac{1}{d}\ln\left(\frac{\sqrt{1+1.499T^2}-1}{0.367\,4T}\right) \tag{14.8-15}$$

式中，样品厚度 d 应以 cm 为单位。为了获得清晰的吸收峰，样品要有足够的厚度，一般需在 0.2 cm 左右。

应当指出，实验测出的吸收系数往往是几种吸收机构的贡献之和。例如，除了氧、碳杂质吸收而外，还可能有自由载流子吸收的贡献和晶格振动吸收（正则振动模）的贡献。因此，在利用红外吸收峰计算氧、碳含量时，要尽可能排除这些因素的影响。

由于轻掺杂硅样品的 Si-O 红外特征吸收峰（1 106 cm^{-1}）受自由载流子吸收和晶格振动吸收的影响不大，因而在氧含量较高时也可以直接用空气参比法进行测量，即在参比光路中什么也不放。这时，氧浓度的计算公式变为

$$N_O = 4.81\times(\alpha_{max} - 0.4)\times 10^{17} \tag{14.8-16}$$

对于碳含量的测定，由于在 Si-C 红外特征吸收峰（604.9 cm^{-1}）受晶格振动吸收的影响太大，用空气参比法没有办法计算硅中的碳含量，只能用样品参比法。

为了尽可能获得准确的结果，计算之前要检查吸收峰的半高宽有没有出现因为测量不当引起的展宽。半高宽的测量方法是：参照图 14.8-3，首先在吸收峰的定高线上定出 $T=\sqrt{T_0 T_{min}}$ 的点，过该点作基线 AB 的平行线，与吸收峰两侧交于 C、D 两点，与线段 CD 对应的波数之差，即为所求的吸收峰半高宽。若求出的半高宽大于前面提到的正常值，可以通过调整分光光度计的狭缝来加以纠正。

用红外吸收光谱术不但可以测量和比较在各种晶体制备工艺中生长的硅晶体的氧、碳含量，还可以用来研究硅材料中氧碳杂质在各种器件工艺过程中的变化。红外吸收光谱也广泛应用于其他半导体材料的组分或分子结构（组态）的研究，例如测定 a-Si:H 中 H 的含量和 Si-H 组态等。

1.6　X 射线能谱分析（EDS）

高能电子束照射到样品时，可以产生特征 X 射线，有两种展成谱的方法：X 射线能量色散谱方法（energy dispersive X - ray spectroscopy，EDS 或 EDX、EDXS）和 X 射线波长色散谱方法（Wavelength dispersive X - ray spectroscopy，WDS）。在分析电子显微镜中均采用探测效率高的 EDS 能谱。利用它可以对样品进行元素定性、半定量和定量分析，同时可以



进行点分析、线分析和面分析，探测效率高。

X 射线能谱分析（EDS）原理如图 14.8-4 所示，当高能电子束照射到样品时，从样品中产生的 X 射线被 Si（Li）半导体检测，得到电荷脉冲信号经前置放大器和主放大器转换放大得到与 X 射线能量成正比的电压脉冲信号后，送到多道分析器，测量它的波峰值和脉冲数，这样，就可以得到横轴为 X 射线能量，纵轴为 X 射线光电子数的谱图。为了使 Si 中的 Li 稳定和降低噪声，平时和测量时都必须用液氮冷却 EDS 检测器。X 射线能谱通常都配备在扫描电镜和透射电镜上。

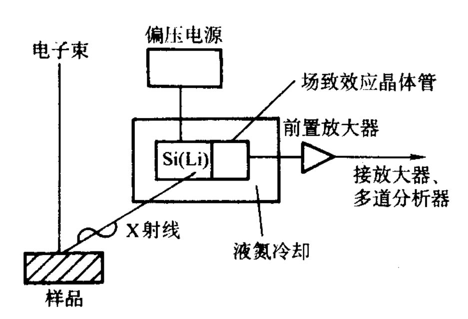


图 14.8-4　X 射线能谱原理

1.7　电子能量损失谱（EELS）

一束具有一定能量的电子入射到固体表面上，由于其中固体原子，尤其是其中的电子，发生强烈的相互作用导致部分能量损失，其中某些损失的能量值是关于固体特征的，因而可以用来分析固体的某些特征。测量这些能量损失得到的谱图被称为电子能量损失谱（electron energy loss spectroscopy, EELS）。

当入射电子的初始能量为几个电子伏特时，电子只和表面的原子（包括吸附的原子）相互作用，这时特征能量损失为几十至几百毫电子伏特，是由表面原子的振动和转动能级的激发造成的。这种意义下的 EELS 可以用于研究表面吸附原子或分子的位置、键长以及取向。如果入射电子的初始能量为几百甚至几千电子伏特时，这是引起特征能量损失的是固体内电子的集体振荡，或称为等离子体激元（plasmon）。这种意义下的 EELS 可以用于定量分析材料内的自由电子的密度。而作为材料组分分析用的 EELS，所用的入射电子的初始能量高达几十万电子伏特，这时引起特征能量损失的是原子内壳层上电子的电离，能量损失是元素的特征量。因此，作为材料组分分析用的 EELS 大多配置在透射电镜上，利用透射电镜中的电子枪提供能量高达几十万电子伏特的电子束。这样利用 EELS 谱分析材料的组分时具有两个特点：一是由于电子束被聚集的分成细小，可以用来分析各种材料的微区化学组分，极端条件下的化学信息仅来源于几个原子；二是利用透射电镜配置的 CCD 系统扫描成像，给出元素的两维分布。存在的缺点是价格昂贵，探测的能量损失范围窄，只能分析轻元素，而且定量分析的能力较差。

1.8　中子活化分析（NAA）

在各种化学分析中对被分析物的激发手段除了上面所述的电子束和 X 光束以外，也可以使用离子束。当用能量高达数 MeV 的离子束去轰击作为被分析对象的靶材料时，一般有三种情况会发生：其一，发生核反应；其二，入射离子发生散射角大于 $\pi/2$ 的背散射；其三，使靶原子进入激发态，然后在返回基态时发射 X 光，即离子感生 X 光，类似于 EDS。利用第一种情况进行的分析称为核反应分析，本节讨论的中子活化分析（neutron activation analysis, NAA）即属此列，这类方法更适合于分析重质量靶中的轻元素；利用第二种情况进行化学分析的方法叫卢瑟福背散射，这种方法更适合于分析轻靶中的重元素；第三种情况因效果与 EDS 类似，但不如 EDS 方便，因而较少使用。

对于许多元素来说，NAA 是最灵敏的分析方法。这种方法通过中子辐照在样品中产生可分析的放射性同位素，即首先将被分析物活化，然后探测同位素发射的粒子，由此实现对试样组分和杂质的分析。NAA 对杂质吸收问题的研究和晶片表面或体内痕量杂质的检测特别有效，对测量热处理引起的杂质沾污也很有用。但是，某些轻元素，譬如硼、氧、碳、氮等，因不能产生适合于 NAA 分析的放射性同位素而不适合于用这种方法来进行分析。

在 NAA 中，探测对象通常是能量在 0.1～2.5 MeV 之间的 γ 射线。γ 射线的能量和同位素的半衰期都是鉴定依据。若要进行定量分析，还需记录更多参数，譬如：在某一时间间隔内的辐射计数、探测器的效率、不同元素的同位素丰度及其发射 γ 的效率、热中子通量、辐照时间以及辐照后经历的时间等等。设入射中子的能量为 E_0，则在与入射方向夹角为 θ 的方向上可用探测器记录得到发射粒子的强度，即可表示为

$$Y(E_0) = KI\sigma_\theta(E_0)\,\Omega\int_0^{x_0} C(x)\mathrm{d}x \quad (14.8\text{-}17)$$

式中，K 是一个与探测器效率、同位素丰度等参数有关的比例常数；I 代表入射粒子流的强度（此地即热中子通量）；Ω 为探测器相对于被测样品所张的立体角；x_0 为样品中发生核反应的有效深度；$C(x)$ 代表单位面积有效反应层中参与了核反应的原子数目；$\sigma_\theta(E_0)$ 表示由能量为 E_0 的入射粒子引起的核反应在与入射方向夹角为 θ 的方向上发射粒子的概率。$\sigma_\theta(E)$ 亦称核反应截面，其大小决定于引起核反应的粒子的性质及能量。在样品表面至深度 x_0 的区域，入射中子的能量实际上会因能量损耗而下降，$\sigma_\theta(E)$ 亦会减小，但作为合理近似，上式中视 $\sigma_\theta(E)$ 为常数，并以 $\sigma_\theta(E)$ 表示之。同样，若设被分析物在样品中均匀分布，即令 $C(x) = C_0$，则式（14.8.17）变成

$$Y(E_0) = KI\sigma_\theta(E_0)\,\Omega C_0 x_0 \quad (14.8\text{-}18)$$

表 14.8-4　NAA 法检测硅中某些杂质的相关参数及灵敏度

杂质或其同位素	半衰期	丰度 /%	热中子截面 /b①	γ 能量 /MeV	灵敏度 /cm^{-3}
^{75}As	26.4 h	100	4.3	0.56	7.1×10^{11}
^{63}Cu	12.75 h	69.17	4.5	0.511	2.3×10^{12}
^{197}Au	2.69 d	100	98.8	1.34	1.1×10^{9}
^{23}Na	15.0 h	100	0.53	1.37	6.3×10^{12}
^{181}Ta	115 d	100	21.0	1.121	1.1×10^{12}
^{186}W	23.9 h	28.41	40.0	0.686	4.9×10^{11}

① 1b（靶恩）$=10^{-28}$ m^2

若用若干浓度已知的标准样品在相同条件下进行测量，绘制成 C_0 对 $Y(E_0)$ 定标曲线，则对未知样品的 C_0，即可很方便地根据测得的 $Y(E_0)$ 从定标曲线查出。

表 14.8-4 列出了对硅用 NAA 分析法较常检测的一些杂质的相关参数，其最后一行列出了 NAA 法对这些杂质的可检测极限，即灵敏度。严格说，这些灵敏度数据是针对直径为 7.3 cm、厚度为 0.51 mm 的硅片在中子通量 $I = 1\times10^{13}$ cm^{-2}、辐照 10 h、γ 计数前延迟 10 h 等特定条件测定



的。在样品大小、辐照时间、中子通量以及其他因素有所改变时，其最低检测限也会有所改变，但这些数据仍可表明NAA法具有极高的灵敏度。

利用剥层技术，并在剥层前后进行两次 γ 数，即可测定杂质在样品中的深度分布。用这种方法证明用磷吸杂可使硅中金杂质浓度从 $3\times10^{14}\ \mathrm{cm^{-3}}$ 下降到只有原来的1/50，并且把金原子驱赶到硅片背面 2 μm 范围内。

当热中子的通量达到 $10^{13}\sim10^{14}/(\mathrm{cm^2\cdot s})$ 时，活化时间约为 0.5～12 h。在对硅片进行辐照的过程中，产生许多放射性物质，包括 ^{31}Si。^{31}Si 的半衰期为 2.6 h，因此，在中子辐照后要让样品"冷却"24～48 h，以便使硅的辐射水平降低到其他元素的辐射水平以下。

核反应方法中还有一种特别值得一提的就是对半导体材料中杂质H的分析。这种方法用高能离子，例如 ^{15}N 离子束轰击被分析物，引起其中H原子的嬗变，根据H原子嬗变时发射的 γ 射线剂量来探测样品的H含量。相应的反应式为

$$H + {}^{15}N \rightarrow {}^{4}He + {}^{12}C + \gamma$$

检测时，对以上反应中放出的 γ 射线可用碘化钠闪烁计数器来计数，通过与H含量标准样品在相同测试条件下 γ 计数的比较，即可求出被测样品的H含量。测量时，^{15}N 离子束的能量高低决定了核反应发生的深度，也即决定了检测的分辨率。当用这种方法来分析非晶硅中的H组分时，使用 6.385 MeV 离子束探测的只是表面 4～10 nm 的薄层。

1.9 卢瑟福背散射（RBS）

卢瑟福背散射（rutherford back-scattering，RBS）是指具有一定能量的荷电粒子在入射靶材料时发生的一种散射角大于 $\pi/2$ 的弹性散射。荷电的入射粒子在散射前后的能量之比叫动力学反冲因子，记为 K，其值由散射角 θ、靶原子的质量 M 及入射粒子的质量 m 决定，即

$$K = \frac{E}{E_0} = \left(m\cos\theta + \frac{M^2 + m^2\sin^2\theta}{M+m}\right)^2 \qquad (14.8\text{-}19)$$

上式表明，由于入射粒子被散射之后的能量 E 与靶原子的质量 M 有固定的对应关系，被不同靶原子散射的粒子之间就会有固定的能量差，对散射粒子按能量大小计数，即相当于对靶材料的组成原子按质量大小计数。因此，若收集散射角相同的全部被散射粒子，由这些粒子的不同能量即可推知靶材料的组分。

卢瑟福背散射分析常用He离子作为入射粒子，离子束的能量一般为 1～3 MeV，束流直径一般为 10 μm～1 mm。散射离子用能够按能量大小区分粒子的探测计数器探测，信号馈入多道分析器。

入射离子在透入样品后遭受能量损耗并发生背散射，因而在深度 x 处被散射的离子必然要穿过同样长的回程才能逸出样品表面。在被探测器接收之前，背散射离子要在回程中继续损失其能量，因而在样品表面就被散射的离子与在距表面 x_0' 的深处才被散射的离子有一定的能量差，其值为

$$\Delta E = KE_0 - E' = [S]_n^m N x_0 \qquad (14.8\text{-}20)$$

式中，$[S]_n^m$ 是背散射能量损失因子，其值与靶原子 n 和阻止入射粒子行进的原子 m（当杂质浓度很低时即为本底原子）的性质有关；N 表示样品的原子密度。由于被表面以下深层靶原子散射回来的离子有更多的能量损失机会，因而背散射离子的能量会随着样品厚度的增加而减小，足够厚样品的背散射离子最小能量为零。这样，各种组分原子的背散射谱通常为块状图形，但不同元素靶原子的谱块有可能重叠。RBS是不用标样就能获得定量信息的少数几种化学分析方法之一。

按照式（14.8-20），RBS谱的能量坐标也是样品的深度空间坐标，只是对每一种被分析物的坐标原点和分度不同。因此，若样品不是太厚，利用式（14.8-20）还可由谱块宽度 ΔE 算出薄膜的厚度或杂质的分布深度。

如图14.8-5所示，是一个在硅衬底上覆盖了4层复合膜的样品的RBS谱，样品结构如内插图所示：样品顶层是铝膜，其RBS谱块前沿（高能侧）的能量 $K_{Al}E_0 = 1.1$ eV，而其后沿能量 $E_{1,Al} = 0.95$ MeV，二者之差即为入射离子往返于铝层的能量总损失 ΔE。但TiN薄层中Ti的RBS谱前沿能量不是 $K_{Ti}E_0$，因为TiN薄层在铝层之下，到达TiN薄层表面的入射离子的能量已在穿过铝层时受到衰减，并在背散射折回时再次穿过铝层进一步被衰减。类似地，纯Ti薄层中的Ti、PtSi薄层中的Pt和Si以及Si衬底中的Si等靶原子的RBS谱的前沿都比不存在表面掩盖膜的衰减时应该有的能量（图中箭头所指）低。

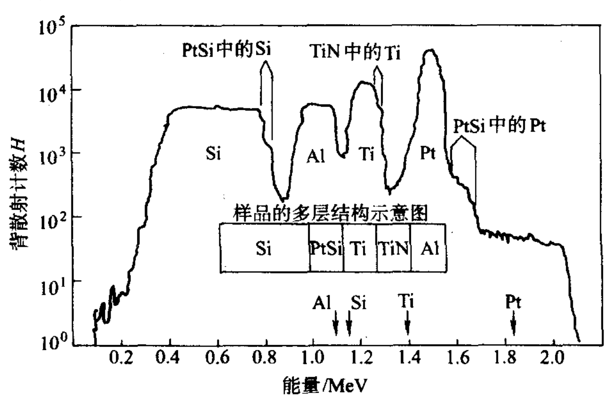


图14.8-5 一个在Si衬底上覆盖了4层薄膜的样品的RBS谱

在所有的元素中只有质量比入射离子小的才没有背散射信号，因而RBS法在组分分析中的适用面很宽，尤其是对B、C、N、O、F等轻元素的分析，因其分辨率较一般方法高而被经常采用。

RBS测量中使用的探测器的能量分辨率约为 15 keV。这对硅而言相当于 30 nm 左右的深度分辨率，对硅化物中的重金属而言相当于 10 nm 的深度分辨率。但是，由于离子束的聚焦较难，离子束直径一般都在 10 μm 以上，粗的可达 1 mm，因而妨碍了RBS在VLSI等精细器件工艺中的普遍应用。

2 敏感材料结构分析

敏感材料的结构分析以衍射方法为主。X射线衍射(X-ray diffraction，XRD)能进行高精度的物相定性、定量分析，晶体结构参数的准确测定等，这一技术包括粉末照相分析，高温、常温、低温衍射仪、背反射和劳厄照相，测定单晶结构的四联衍射仪等。X射线的衍射强度是晶胞参数、衍射角和样品取向度的函数。衍射图用以确定晶体相和测定结构性质，包括应变、外延组织和晶粒的尺寸和取向。但是X射线不能在电磁场作用下汇聚，所以要分析尺寸在微米级的单晶样品材料时需要更强的X射线源。由于电子与物质的相互作用比X射线强四个数量级，而且电子束可以汇聚得很细，所以电子衍射特别适用于测定细微晶体或材料的亚微米尺度结构，如电子衍射图可以用来分析表面的结构，对衍射强度的分析可以确定表面原子之间的相对位置以及它们相对下层原子的位置。在结构测定方法中，值得一提的是热分析技术。热分析技术虽然不属于衍射法的范畴，但它是研究材料结构特别是高分子材料结构的一种重要方法。热分析技术的基础是当物质的物理状态和化学状态发生变化时（如升华、氧化、聚合、固化、脱水、结晶、降解、熔融、晶格改

变及发生化学反应)，往往伴随着材料热力学性质的变化，因此可通过测定其热力学性质的变化来了解物质化学变化的过程，对高分子材料的研究极为有用。

2.1　X 射线衍射（XRD）

对受到晶体衍射的 X 光束的入射角度及其强度进行分析，可获得被分析物晶体结构或相的信息。如在半导体器件的制造工艺中实际应用的 X 光衍射法通常有 4 种，它们是：测定晶片的晶体取向的劳厄（Laue）背反射法；雷德（Read）相机法；哈勃（Huber）相机法和衍射谱法。所有这些方法的理论基础都是满足晶格衍射的布喇格（Bragg）法则，即

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (14.8\text{-}21)$$

式中，λ 是入射 X 射线的波长；d 是晶面族的面间距；θ 是布喇格衍射角；n 是一个表示衍射级数的整数。只有当式（14.8-21）完全得到满足时，X 光的衍射才能发生。

用背反射劳厄照相法可以很快确定实验样品的结晶取向。实验时，由 X 光发射管发出的未经滤波的连续射线束，准直后穿过照相底片上的一个小孔射向与之平行放置的样品，受样品晶格的衍射分散为多束衍射光，被反射到底片上产生由许多斑点组成的图像。这些斑点分布的规律性直接与被测样品的晶向有关，与标准劳厄图谱相比较，即可很快定出样品的结晶取向。

雷德相机法特别适合于分析薄膜样品。雷德相机的成像部件是一个半径为 5 cm、高为 13 cm 的圆筒，其上有一个导入 X 射线的小孔。照相底片紧贴圆筒内壁放置，样品置于圆筒中心。单色 X 光以一定角度（典型值为 15°）入射样品，若样品是多晶薄膜，则其每组晶面（衍射面）都会产生一个衍射锥，这些衍射锥的共同轴线与 X 光的入射方向重合，锥顶角是布喇格角的 4 倍。这样，每个衍射锥与底片相交产生的强度线即反映了布喇格角的大小，也即衍射面的面间距。参考标准的 X 射线晶体学数据，即可根据面间距对被测材料的晶体结构作出鉴别，或者对新材料确定其面间距的大小。用这种方法测量面间距的精度通常为 10^{-3} nm。

入射角小和照相面积大是雷德相机特别适合于薄膜分析的两个特点。与垂直入射相比，入射角小可以使 X 光束在样品中透入更深。照相底片宽则有利于记录到全面反映薄膜择优取向程度的信息。各衍射锥在随机取向情况下的强度线是均匀显像的，产生的是强度基本相同的曲线；而择优取向情况下的非均匀强度衍射锥产生的则是细长的弧和斑点。若采用哈勃相机或衍射谱法，则关于择优取向的大部分信息都将会丢失。

具有 Seemann-Bohlin 几何形状的哈勃相机的 X 光入射角只有几度，因而对薄膜测量来说，比雷德相机更灵敏。而且，哈勃相机的设计还可使被测样品远近两边具有相同面间距 d 的晶面族衍射出来的 X 光束汇聚在底片的同一点上，进一步提高了灵敏度。

用 X 光衍射谱仪可以更精确地测量材料的晶格常数。如图 14.8-6 所示 X 光衍射谱仪的结构原理示意图。当单色 X 射线束以 θ 角入射样品表面时，令样品缓慢转动并让 X 光探测器以 2 倍于样品的速率作与样品旋转轨迹同心的旋转运动。按衍射原理，每当入射角 θ 与样品材料的一组布拉格角重合时，探测器检出的 X 光衍射信号就会出现极大值。这时探测器与入射 X 光束的夹角为 2θ，由此可鉴定产生这些衍射峰值的晶体面间距 d。测量衍射强度对 2θ 的曲线，由这曲线很容易读出衍射峰的峰位、强度和半宽度。根据计算出来的晶格参数来识别晶体或求出新材料的晶格参数，计算结果的精度取决于 2θ 的测量。在 2θ = 180°附近进行的衍射谱测量的精度最高，对大多数实用衍射谱仪，其晶面间距的测量精度一般都可优于 1/1 000 nm。

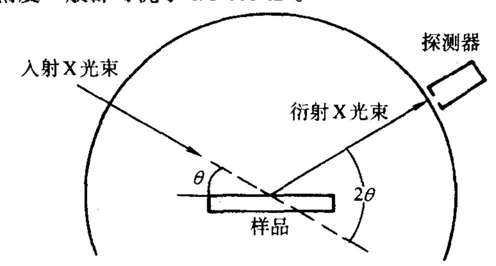


图 14.8-6　X 光衍射谱仪的结构原理示意图

X 光衍射谱常被用来研究微晶和纳米晶体薄膜。由于 X 光穿透力较强，为了获得清晰信号，要求测试样品较厚，通常以数微米为宜。对于铜靶的 K_α 线，微晶硅或纳米硅薄膜的 XRD 谱通常都会在 2θ = 28.4°、47.3°和 56.3°附近出现三个衍射峰，分别是膜中［111］、［220］和［311］三种取向晶粒对衍射强度的贡献，这些峰的高度一般并不相等。由于不同取向晶面的原子面密度不同，而且 X 光束对试样的实际覆盖面积和入射深度也与入射角 θ 有关，因而衍射峰的高度不仅决定于相关晶粒的体积，也与晶粒的取向有关。这就是说，不同衍射峰间的高度差并不一定起因于偏向结晶。即便是由随机取向晶粒组成的多晶硅样品，若以［111］取向晶粒的衍射峰高度为 1，则当样品厚度远超过入射 X 光的穿透深度（对铜靶的 K_α 线为 71 μm）时，其［220］和［331］取向晶粒的衍射峰相对高度也分别只有 0.55 和 0.30，薄膜样品的这两个峰的相对高度还将进一步降低，分别为 0.37 和 0.18。了解这一点对于准确估计薄膜中的结晶偏向和结晶比例是非常重要的。

X 光衍射峰的宽度与多种因素有关，排除仪器和测试条件的影响，晶粒大小是一个很重要的因素。因此，我们可以反过来从 XRD 峰宽度的变化估计晶粒尺寸的大小。一般情况下，晶粒尺度在 100 nm 以上变化时不会使 XRD 峰展宽，但在 100 nm 以下变化时，X 光衍射峰将随着晶粒尺度的缩小而展宽。对某一确定取向晶粒的衍射峰，若实验样品的半高宽为 B_m，平均晶粒尺度大于 100 nm 的标准样品的半高宽为 B_s（由仪器和热效应引起的展宽），则当应变展宽可以忽略不计时，小晶粒对衍射峰的展宽度 B 可由下式给出

$$B = \sqrt{B_m^2 - B_s^2} \qquad (14.8\text{-}22)$$

这样，平均晶粒尺寸 t 即可由 B 值按下式求出

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \qquad (14.8\text{-}23)$$

式中，B 的单位为弧度；λ 为 X 光波长；θ 为入射角。

X 光衍射谱的另一个重要应用是研究超晶格材料的结构参数。根据式（14.8-21）所示的衍射条件，可知小角度 X 光衍射可用来测量半导体超晶格的重复周期，犹如测量天然晶体的晶面间距 d。除此而外，小角度 X 光衍射还是评价超晶格结构品质好坏的有力手段，因为衍射峰的强度和形状直接反映了各子层厚度的均匀性和界面的清晰程度。在超晶格各层厚度均匀、相互平行且界面清晰的完美状况下，无吸收超晶格样品的第 m 级 X 光衍射峰的积分强度 I_m 和半高宽 Δ_m 应分别为

$$I_m = \frac{A_m}{mM}\tan\theta_m \tanh A_m \qquad (14.8\text{-}24)$$

$$\Delta_m = \frac{\beta\lambda}{2LM} \qquad (14.8\text{-}25)$$

式中，M 和 L 分别是超晶格重复单元的数目和宽度，β 为数值接近于 1 的常数，而因子

$$A_m = \frac{2ML^2}{\pi m^2}\,|\phi\sin(\pi m\eta)| \qquad (14.8\text{-}26)$$

代表一个界面清晰的超晶格样品的结构因子。其中，$\eta = L_s/L$，表示势阱层和势垒层的 X 光散射波振幅之差。

实际样品的第 m 级衍射峰的实验强度 G_m 可利用理想强度 I_m 表示成

$$G_m = \frac{W}{D} P_m I_m \sin\theta_m \qquad (14.8\text{-}27)$$

式中，$(D/W)\sin\theta_m$ 是考虑到小角度衍射中宽度为 W 的 X 光束只有一部分可以覆盖宽度为 D 的样品这一事实，而引入的一个修正因子；另一因子 P_m 的表达式为

$$P_m = \exp\left[-(2\pi m\zeta/L)^2\right] \qquad (14.8\text{-}28)$$

该修正因子体现了界面的不平整状态对衍射强度的衰减作用，因而称为衰减因子。其中，ζ 是衡量超晶格结构品质的一个重要参数，称为不平度参数。用实验测出至少前面 3 级 X 光衍射峰（$m=1, 2, 3$），则由式（14.8-27）和测量结果可得方程组

$$\frac{G_m(\eta, \zeta)}{G_1(\eta, \zeta)} = \frac{G_m}{G_1} \qquad (14.8\text{-}29)$$

式中，m 分别取 2 和 3，等号右边为测量出来的第 2、第 3 级衍射峰与第 1 级衍射峰的强度比。解此方程即可求出结构参数 η 和品质参数 ζ。

按照式（14.8-25），超晶格样品的衍射峰半高宽与重复单元的宽度 L 有关。显然，若各重复单元的宽度重复性不够好，或某个重复单元的宽度不够均匀，其结果都会导致衍射峰的展宽。因此，在扣除了测量仪器的展宽因素之后，从实验衍射峰（主要是 $m=1$ 的峰）的半高宽与式（14.8-25）的预期值是否吻合，就可看出超晶格样品结构品质的高低和淀积工艺的完美程度。

2.2　电子衍射

电子衍射主要用于研究材料的内部结构和表面结构，所用的电子能量约在 $10^2 \sim 10^6$ eV 的范围内。

电子衍射几何学与 X 射线完全一样，都遵循布拉格方程所规定的衍射条件和几何关系，即式（14.8-21），它是分析电子衍射花样的基础。电子衍射比 X 射线衍射有以下几个更突出的特点：

1）电子的波长比 X 射线短得多，故电子衍射的衍射角也小得多，其衍射谱可视为倒易点阵的二维截面，使晶体几何关系的研究变得简单方便。如电子束沿晶体对称轴入射，则由电子衍射谱可以见到晶体的对称性。

2）物质对电子的散射作用强，约为 X 射线的一百万倍，因而它在物质中的穿透深度有限，适合于研究微晶、表面和薄膜的晶体结构。

3）电子衍射使得在透射电镜下对同一样品的形貌观察和结构分析同时来研究成为可能。

利用透射电镜，通过衍射衬度分析，高分辨电子显微分析，选区电子衍射，会聚束电子衍射，X 射线能谱等分析方法，实现对金属与合金、半导体、陶瓷、矿物、高分子以及复合材料等的微观组织形貌观察、微区晶体结构分析以及微区化学成分分析。其微区衍射和能谱成分分析的空间分辨率高（其分辨率能达到 0.1 nm），放大倍数可达 10^6 倍能够进行纳米视域内的痕量元素成分分析和精确的晶体结构分析。式（14.8-21）不但确定了 X 光衍射，也确定了电子衍射的基本条件。电子衍射是利用透射电子显微镜中的电子束进行，因而称透射电子衍射（transmission electron diffraction，TED）。对于多晶材料，典型的 TED 图形是一组同心环；对于单晶材料，其 TED 图形则是按一定规则排列起来的许多斑点。与前述用 Read 相机拍摄而得的衍射弧相似，多晶样品的衍射环由衍射圆锥与照相底板相交而成，不同直径的衍射环对应于不同取向的晶粒。严格说，TED 图形的特征与晶粒的尺寸有关。同是多晶材料，晶粒尺寸足够大时，其衍射环仍能看出明显的斑点特征；晶粒越大，斑点结构越明显。在可对直径不小于 1 μm 的区域获取 TED 图形的电子显微镜中，当晶粒尺寸小于 10 nm 时，其 TED 图形仍是若干个同心的连续环；随着晶粒尺寸的增大，衍射环逐渐变成离散的斑点。在仅有一颗取向固定的晶粒，或只有一种取向的晶粒，对 TED 图形的形成起作用的极端情况下，照相底板上将只出现一组衍射斑点。对分辨率高，例如有能力探测薄膜中直径小于 10 nm 的区域中的结晶状态的透射电子显微镜，其 TED 图形部分地取决于此微小区域内微晶粒的大小、数量和形状，当然也取决于电子束斑的大小。

在用 TEM 研究金属化层或晶体中的夹杂时最常见的结构问题是对未知相的识别。与用 X 光分析法鉴定未知相的技术相似，通过对 TED 图形中各个衍射环直径的测量，参照标准样品在同样测试条件下的 TED 图形算出相应的面间距，即可对未知相作出鉴定。

2.3　热分析技术

热分析是测量在受控程序温度条件下，物质的物理性质随温度变化的函数关系的一种技术。这里所说的物质是指被测样品以及它的反应产物。在加热或冷却过程中随着材料结构、相态和化学性质的变化都会有相应的物理性质变化，这些物理性质包括质量、温度、尺寸和声、光、热、力、电、磁等性质，往往伴随着热力学性质（如热焓、比热容、导热系数等）的变化，因此，可以通过测定其热力学性能的变化，来了解物质物理或化学变化过程。为了测量这些性质，开发出相应的热分析技术，而且已经发展成为系统性的分析方法，它对材料的研究是一种极为有用的工具，可用于测量和分析材料在温度变化过程中的物理变化（晶型转变、相态和吸附等）和化学变化（脱水、分解、氧化和还原等）通过这些变化的研究可以对材料结构作出鉴定，可测定的材料和体系非常广泛，包括金属、矿物、无机材料、配位化合物、有机物、高分子材料和生物医学材料等。特别在高聚物的分析测定方面应用更广泛，因为它不仅能够获得结构方面的信息，而且还能测定性能。热分析技术用于研究高分子材料的主要方法有：差热分析（differential thermal analysis，DTA）；示差扫描量热技术（differential scanning calorimeter，DSC）和热重分析（thermogra vimetric analysis，TGA）。

1）差热分析（DTA）　在热分析仪器中，差热分析仪是使用最早和应用最为广泛的一种热分析仪器，它是在程序控制温度下，测量物质和参比物的温度差随时间或温度变化的一种技术。当样品发生任何物理或化学变化时，所释放或吸收的热量使样品温度高于或低于参比物的温度，从而相应地在差热曲线上得到放热或吸热峰。应用 DTA 对材料进行鉴别主要是根据物质的相变和化学反应所产生的特征放热或吸热峰。DTA 主要由加热炉、温差检测器、温度程序控制器、信号放大器、量程控制器、记录仪和气氛控制设备等组成。

2）示差扫描量热技术（DSC）　示差扫描量热法是在程序控制温度下，测量输入到样品物质和参比物的功率差与温度之间关系的一种技术。样品和参比物分别由独立控制的电热丝加热，根据样品中的热效应，可以连续调节这些电热丝的功率，用这种方法使样品和参比物处于相同的温度下，达到这个条件所需的功率差作为纵坐标，系统的温度参数作为横坐标，一起由记录仪进行记录。在测量高分子材料的相变温度、玻璃化转变温度、分解温度、混合物和共聚物的组成、结晶度等方面都是必不可少的。在这些参数的测定中 DSC 是一种最佳的分析仪器。

3）热重分析（TGA）　热重分析法是对样品的质量随以恒定速度变化的温度或在等温条件下随时间变化而发生的

改变量进行测量的一种动态技术，通常是在静止的或流动着的活性或惰性气体环境中进行测量。所有的因素如样品的重量、状态、加热速度、温度、环境条件都是可变的，这些因素的变化对测的重量与温度曲线将产生显著的影响，并可以用来估计热敏元件与样品间的热滞后关系。热重法所用仪器称为热重分析仪或热天平，其基本构造是由精密天平和线性程序控制温的加热炉组成。由热重法记录的质量变化对温度的关系曲线称为热重曲线，它表示过程的失重累积量，属积分型，从热重曲线可以得到样品组成、热稳定性、热分解温度、热分解产物和热分解动力学数据。同时，还可以获得样品质量变化率与温度或时间的关系曲线，即微商热重曲线。可用于材料成分测定、材料的热稳定性和热老化寿命、材料的热降解以及材料中挥发性物质的测定等方面。

3　状态分析（形貌观察）

光学显微术和金相学是在微米尺度观察分析材料组织结构的最常用的方法。扫描显微镜（scanning electron microscope，SEM），透射显微镜（transmission electron microscope，TEM）和扫描探针显微技术可以在纳米层次上观察分析材料的显微组织结构。扫描显微镜由于其分辨率可达到纳米尺寸，方便地对各种敏感材料的物质表面和断口的形貌进行观察，特别适用于对不便进行破坏性处理的块状样品，配合能谱仪可以对各种元素进行定性、定量分析。通过透射显微镜可对各种敏感材料的物质表面及内部进行形貌观察，电子衍射分析及高分辨电子显微术研究，晶体结构及晶体性能进行研究，加上X射线能谱仪、电子能量损失谱仪，使它成为能在纳米尺度上给出材料的组织形貌、结构和组分的综合仪器。

3.1　光学显微镜

光学显微镜是最常用的也是最简单的观察材料显微组织结构的工具。它是利用光学原理，把人眼所不能分辨的微小物体放大成像，以供人们提取微细结构信息的光学仪器，能够直观地反映材料的微观组织形态。光学显微镜一般由载物台、聚光照明系统、物镜，目镜和调焦机构组成。近代的光学显微镜通常采用两级放大，分别由物镜和目镜完成。被观察物体位于物镜的前方，被物镜作第一级放大后成一倒立的实像，然后此实像再被目镜作第二级放大，成为一虚像，人眼看到的就是虚像。显微镜的总放大倍率就是物镜放大倍率和目镜放大倍率的乘积。人的眼睛不能直接观察到比 10^{-4} m更小的物体或物质的结构细节，光学显微镜使人类的视觉得以延伸，使得人们可以观察到像细菌、细胞那样小的物体，但由于光波的衍射效应，使得光学显微镜的分辨率只能达到 10^{-7} m。总放大倍率低（约1 000倍），因此只能观察到100 nm尺寸以上的组织结构，而对于更小的组织形态则无能为力，而且它只能观察材料的表面形态而不能观察材料内部的组织结构，更不能对所观察的显微组织进行同位微区成分分析，对于原子尺度的微观组织结构要用电子显微镜来观察和分析。

3.2　透射电子显微镜（TEM）

透射电子显微镜（TEM）是以高能电子束作为照明源，利用透过薄膜样品的电子束成像来显示样品内部组织形态与结构的，观测电子与样品物质交互作用而产生的各种物理信号对材料进行纳米尺度微观分析的基本仪器，通过衍射衬度分析，高分辨电子显微分析，选区电子衍射，会聚束电子衍射，X射线能谱等分析方法，实现对材料的微观组织形貌观察、微区晶体结构分析以及微区化学成分分析。并在此基础上获得材料的微观组织、结构和成分对其性能的影响规律，为研究材料改性的机理，改善和提高材料的各种性能以及新材料开发提供实验依据。同时还可配置X射线能谱仪、高分辨的扫描透射附件，可获得二次电子像、高角暗场像、Z衬度像等。进行微区成分分析，其微区衍射和能谱成分分析的空间分辨率高（其分辨率能达到0.1 nm），放大倍数可达 10^6 倍，能够进行纳米视域内的痕量元素成分分析和精确的晶体结构分析。

透射电镜对样品的尺寸、形状以及厚度有严格的要求，一般条件下电子可透过的样品厚度为0.2 μm以下，而且在将块状材料减薄的过程中还不能造成样品材料组织结构的改变。为获得强度好、不失真、薄区大的TEM样品，对样品制备设备提出了很高的要求。

在透射电子显微镜中，电子束穿透薄膜样品，形成直观显示材料形貌及晶相特征的图像。商业上出售的透射电子显微镜采用能量为60～300 keV的电子束。束能越高，对样品的穿透能力越强。例如，当束能为200 keV时，硅样品的厚度超过1.5 μm仍能获得清晰的TEM图像；但当束能降低到80 keV时，硅TEM样品最厚也不能超过0.5 μm。

在使用TEM观察薄膜中的两相交界面时，为了得到界面清晰的TEM形貌，对实验样品的厚度需作出进一步的限制。这是因为，若界面不与薄膜表面严格垂直，或尽管垂直但若样品放置稍有倾斜，则界面的TEM像就会出现重影。样品越厚，重影就越宽，越难避免。例如，若样品存在0.5°的取向偏差，则在100 nm厚的薄膜中将产生间距为1 nm的重影，在500 nm厚的薄膜中将产生间距为5 nm的重影。

TEM图像的形成，亦即TEM衬度的决定因素，对晶体和非晶体是有一定区别的。当入射电子束穿过晶体材料时，衍射强度的差别使得未受到衍射的电子束的像（亮场像）或受到衍射的电子束的像（暗场像）产生衬度。由于衍射，出射电子束的强度随样品厚度周期性地变化，并且周期的大小还与晶体的取向有关。对于硅，取向为（111）时的周期厚度是60.2 nm；取向为（220）时的周期厚度为75.7 nm。这样，在照相底片上样品较厚的区域看起来不一定较亮，而厚度逐渐变化的楔形晶体样品将产生明暗交替变化的TEM像，称为厚度消光等高线；弯曲的样品也能产生暗带，称为弯曲消光等高线。总之，样品的厚度、晶体结构和晶体取向的变化都能使TEM图像的衬度发生相应的改变，形成高分辨的TEM图像。

当材料近似为非晶态时，由样品的厚度、化学成分或原子排列方式的差别所引起的电子散射的局部改变，是决定TEM衬度的主要因素。与晶体材料的衍射衬度不同，当非晶样品中存在厚度连续改变的区域时，其像的强度也能相应地发生连续改变，因而氧化物、氮化物和其他无定形材料的TEM像要比晶体材料的TEM图像更容易进行直观解释。

TEM样品制备的困难是限制TEM方法直接应用于半导体器件与集成电路工艺的主要因素。困难之一是TEM研究要求制备足够薄的样品；另一困难是制成薄膜样品后，对诊断有用的形貌特征必须保留在变薄的区域内。

对器件和集成电路工艺诊断最有用的薄膜截面是与芯片表面正交的截面（垂直截面），因为对这种样品的TEM研究可提供关于各掺杂层间相互关系的信息和关于边缘和接触所产生的台阶形状的信息。制备这种TEM样品的一种巧妙办法是：首先从大圆片上切取若干尺寸约为1 mm×2 mm的小片，用环氧树脂将它们按正反面相接的顺序粘接在一起，然后先用机械研磨后用离子剥蚀的方式沿迭合片的背脊方向进行减薄，直至其中心部位出现小孔时，在小孔周围50～100 μm范围内，通常就会形成对TEM来说是足够薄的薄膜截面。

3.3　扫描电子显微镜（SEM）

电子显微镜的发明开创了物质微观结构研究的新纪元，扫描电子显微镜（SEM）的分辨率为 10^{-9} m，而高分辨透射电子显微镜（high resolution transmission electron microscope，HTEM）和扫描透射电子显微镜（scanning electron microscope，STEM）可以达到原子级的分辨率——0.1 nm。但主要用于薄层样品的体相和界面研究，且要求特殊的样品制备技术和真空条件。在半导体材料和器件工艺实验室中，扫描电子显微镜是一种常备的标准分析仪器，因为它不仅是一种空间分辨率和景深都比光学显微镜高的观测仪器，也是一种光学显微镜无法替代的化学分析仪器。在最佳条件下，一般扫描电子显微镜的空间分辨率可高于 10 nm，在放大倍数为 100 时的景深为 0.2 ~ 0.4 mm，在放大倍数为 10 000 时的景深也有 2 ~ 4 μm。由于电子束入射固体样品时会产生三种有用的辐射产物：X 射线、二次电子和背散射电子，在添加必要的附件之后利用其中的 X 射线谱对样品进行化学分析，扫描电子显微镜就变成了电子探针。

用于表面形貌观察的扫描电子显微镜的成像过程，既不同于一般光学显微镜，也不同于透射电子显微镜，而与电子成像相似。由入射电子在样品表面激发出来二次电子或背散射电子经接收系统转变成电信号，由视频放大级放大之后送至与电子束同步扫描的阴极射线管（CRT）的控制极，藉以调制 CRT 电子束的强度，在显示屏上形成可以反映试样表面各点二次电子或背散射电子发射强度的二维扫描像，其放大倍数等于 CRT 的屏幕大小与电子显微镜中电子束在样品表面的扫描幅面大小之比，通常在数十到数十万倍之间调节。

扫描电子显微镜通常由钨丝或 LaB_6 丝作成电子枪发射电子，发射出来的电子用电场加速到具有 2 ~ 40 keV 的动能时，用一组磁透镜和扫描线圈使之形成直径很小的电子束，并对样品表面进行扫描。

入射电子束进入样品后会遭到多次碰撞，在各次碰撞中均未发生背散射的电子在穿越过一定距离后最终将停止下来，所以电子的平均深入距离被称作电子射程。电子射程随散射原子原子序数的减小及入射电子束能量的增大而增大。在每次碰撞后电子轨道都将发生改变，使直径很小的入射电子束在透入样品后的作用空间发生扩展。电子束的入射能量越大，电子射程越远，作用范围也扩展越大。图 14.8-7 表示半径相同但能量不同的四种电子束在同一样品中的不同透入深度和扩展范围，其形如一些梨形包络线，包络线的深度和宽度随电子能量的增大而增大。因此，SEM 的分辨率因电子束能量的增大而下降。

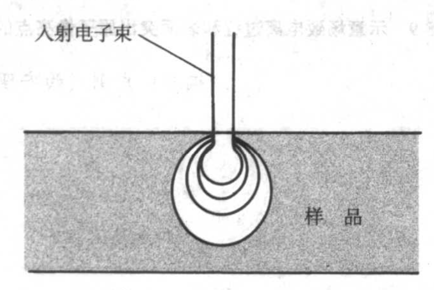


图 14.8-7　入射电子束在样品中的扩展示意图

SEM 的分辨率还与样品的厚度与横向尺寸有关。当电子对体样品垂直入射时，产生背散射电子的表面区是一个直径近似等于电子射程的圆盘，因而当样品减薄时，以背散射电子图像作为 SEM 像的分辨率可以得到改进。以二次电子图像为 SEM 像的分辨率还与材料的横向尺寸有关。二次电子的绝大多数产生于样品表面以下厚度不超过电子逸出深度的薄层内。金属中电子的逸出深度随电子能量的减小而增大，在 70 eV 时只有 0.4 nm（极小值），在 10 eV 时达到 2.5 nm；绝缘体中电子的逸出深度一般大于 5 nm。因此，从很平的表面得到的以二次电子图像为 SEM 像的横向分辨率由入射电子束的直径加上由电子平均自由程引起的横向增量决定。需要注意的是，由背散射电子在出射过程中的表面逸出深度范围内产生的二次电子来自更大的面积，因此会使分辨率变差。

背散射电子和二次电子图像的衬度均取决于到达探测器的电子通量的变化。背散射电子的产额随原子序数 Z 的增大而增大，金的产额是碳的 10 倍。因此，在背散射电子图像中，由不同原子组成的区域之间会形成衬度。由在元素周期表中相邻元素的原子产生的衬度随着原子序数的增大而减小，因而铝和硅的对比度较大，为 6.7%，用探测背散射电子的方法可以把铝颗粒从硅本底中区分出来。

与背散射电子产额相比，二次电子产额随原子序数的变化不大。从碳到金，二次电子产额仅增加约 1 倍。二次电子产额是对材料功函数的变化较敏感的函数。同时，氧化物和其他宽禁带材料的产额要比硅高很多。由此产生的较强衬度使得对器件和 VLSL 的 TEM 研究采用二次电子成像具有很大优越性，因为这可以很容易地把硅的金属化合物、氧化物与硅区分开来。产生二次电子图像衬度的第二个原因是二次电子产额依赖于表面曲率。曲率不同的表面所发出的二次电子通量随倾角的正割而变化，因此，就有可能把曲率差别较大的表面清楚地区分开来。此外，能检测到的二次电子通量还是发射表面与探测器之间相对取向的敏感函数，正对着探测器的表面区要比其他表面区的二次电子图像亮得多。

空间分辨率还取决于扫描电子显微镜的状况。例如，电子束的直径依电子发射材料的不同而随束流密度的减小和束能的增大而减小，以 LaB6 丝为发射源时的电子束直径要比用钨丝源时的电子束直径小。当束流为 10^{-11} A、束能为 130 keV 时，由 LaB_6 丝和钨丝发射的电子束直径分别为 4 nm 和 9nm；但在束能减小为 10 keV 时，二者分别变为 6 nm 和 13 nm。但是，SEM 在实际应用中真正能够达到的分辨率可能要比这两个数还差得多。这是因为实际应用中常常不得不为了得到一定的衬度而提高电子束的能量。在相邻区域间产生可探测的衬度 C 所需要的最小束流 I_{min} 由下式给出

$$I_{min} = 4\eta^{-1} C^{-2} t \times 10^{-12} \tag{14.8-30}$$

式中，η 为信号的收集效率；t 是扫描一帧 SEM 图像所需要的时间。对于难做的样品，相邻区域间只存在很小的衬度，比如说 1% ~ 5%。对以钨丝为电子发射源的场合，当 C 为 1%时，为产生足以测出亮度差别的束流 I_{min} 所需要的最小电子束直径就有 230 nm 之大；而在 C 为 5%时所需要的电子束直径只有 46 nm。所以，对 SEM 空间分辨率的主要限制是：为了使实验者能辨别亮度相似的区域，需要有足够大的束流。

在用 SEM 研究器件和 VLSI 电路时经常遇到的三个问题是：样品沾污、电子束诱发的损伤和样品在检测过程中的表面带电。样品沾污的主要形式是在电子束轰击样品表面时产生碳氢聚合物。尽管现代扫描电子显微镜都配备了很好的真空系统，在样品室能保持约 133.3×10^{-6} Pa 以上的真空，但仍不能避免沾污。

电子束诱发损伤的典型例子是在做 VLSI 的 SEM 时常常发生电子束对氧化物的损伤以及这种损伤对器件性能的影响。电子辐照将产生正的氧化物电荷和界面陷阱。这个问题可以通过降低束能以防止电子束透入有源区（如栅氧化物）来预防。一旦有诱发缺陷产生，也可以采用在 400 ~ 550℃温度下退火的方法来消除。



在用 SEM 研究绝缘表面时经常遇到的第 3 个问题是表面带电。当束能超过二次电子产额的第二个转折点（入射电子束能超过该转折点时，二次电子产额小于 1）时，常常会发生这个问题。这时，表面将带负电，对入射电子束的轨道产生干扰，并使图像的质量变差。解决这个问题的方法之一还是降低入射电子束的能量。场发射电子源看来是唯一能够在低束能下产生高分辨图像的电子发射源，某些 SEM 仪器已配备了这种电子源。在样品表面镀上一层约 10 nm 厚的接地金属，是防止电荷积累的另一种方法。金属镀层提供了一条到地的通路，因为金属中二次电子的逸出深度（~0.5 nm）要比绝缘体中二次电子的逸出深度小得多。样品表面有薄金属镀层还能大大改善二次电子图像的空间分辨率。

3.4　场离子显微镜（FIM）

随着现代科学技术的不断发展，扫描或透射电镜也在不断的发展，同样，X 射线光电子谱仪或二次质谱仪也在不断的改进和升级。但由于其分辨率的限制，难以直接观察到固体表面的单个原子。场离子显微镜（field ion microscope，FIM）由于具有高分辨率，高放大倍数的特点，能直接观察表面原子。图 14.8-8 是场离子显微镜结构示意图。可以看出，场离子显微镜主体为一玻璃真空室，真空室的一端为荧光屏，被研究的材料样品制成针尖形状，样品作为阳极，电子通道（倍增）板（通过将离子束转换为二次电子束）增强信号强度（增益为 $10^3 \sim 10^4$）。样品针尖曲率半径约为 20 ~ 200 nm。为了减小样品表面原子热振动，通常用液氮或液氦降低样品温度。

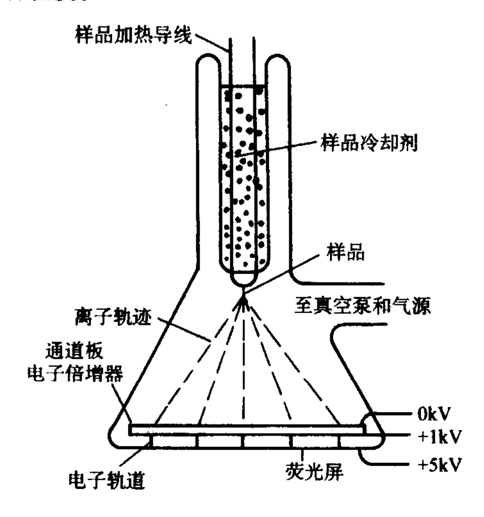


图 14.8-8　场离子显微镜结构示意图

场离子显微镜工作过程：真空室抽至超高真空（约 10^{-6} Pa）后，对样品进行真空除气和场蒸发表面消除；充入工作气体（常用 He、Ar、Ne、H_2 等），当成像气体进入真空室后，受到自身动能的驱使会有一部分到达阳极附近，在极高的电位梯度作用下气体原子发生电离，即使中性原子的正、负电荷中心分离而成为一个电偶极子。极化原子被电场加速并撞击样品表面，如果样品表面电场足够强，最先到达样品表面的气体原子将吸附在样品表面顶端突起部位强电场位置上，然后紧跟着到达样品表面的气体原子将在场吸附层的表面上做若干次弹跳的过程后也将被冷却而逐步丧失其能量，直到在某些特定的表面原子附近的位置上电离。在此过程中，气体原子的一个电子穿过表面势垒而进入样品未占满的能级，伴随着在样品表面上留下了一个带正电荷的气体离子。在电场作用下这样的气体正离子沿电力线方向加速运动而径向地射出，由这一区域径向地投射到荧光屏的成像气体离子锥内，集中着大量射出的气体离子，经电子通道板增益后，在荧光屏上成像，并将样品表面的形貌在荧光屏上形成放大倍数很高的图像，图像中出现的每个亮点对应着样品尖端表面的一个突出原子。场离子显微镜像实际是显示样品尖端表面原子结构的像。

图 14.8-9 示意场致电离过程和表面突出原子像亮点的形成，虽然单晶样品尖端表面成半球形，但由于原子的不可分性使得这一表面实际上是由许多晶面（原子平面）所组成的台阶（图 14.8-9 中画有斜线的原子），处于台阶边缘的原子总是突出于平均的半球形表面（轮廓）而具有更小的曲率半径，因而其附近的场强也更高，故气体分子或原子将在此处发生场电离。场电离更容易在较为突起的样品表面原子上发生，同时这种单个原子的细离子束在荧光屏上形成相应的像点，因此场离子显微镜具有高的放大倍数，在荧光屏上得到的像的放大倍数可达 2×10^6 倍。

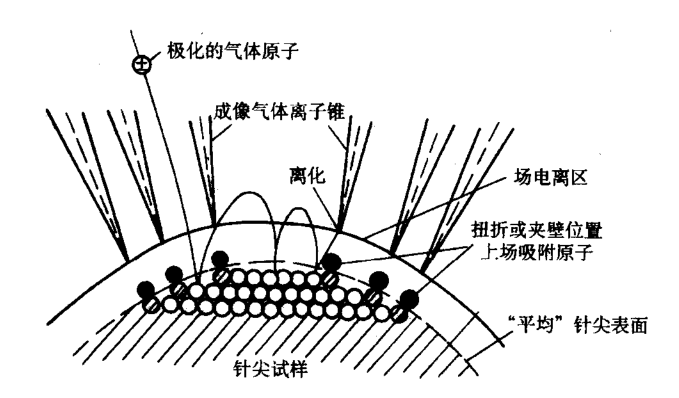


图 14.8-9　示意场致电离过程和表面突出原子像亮点的形成

编写：卢刚（西安理工大学）



参考文献

1 师昌绪，李恒德，周廉主编．材料科学与工程手册：下卷，第7篇，无机非金属材料．北京：化学工业出版社，2004
2 师昌绪，李恒德，周廉主编．材料科学与工程手册（下卷），第10篇，半导体材料篇．北京：化学工业出版社，2004
3 P T Moseley，A J Crocker．Sensor Materials．Bristol and Philadelphia：Institute of Physics Publishing，1996
4 陈治明，王建农著．半导体器件的材料物理基础．修订版．北京：科学出版社，2003
5 谢孟贤，刘诺．化合物半导体材料与器件．成都：电子科技大学出版社，2000
6 赵文元，王亦军编著．功能高分子材料化学．北京：化学工业出版社，2003
7 黄择铣主编．功能材料词典．北京：科学出版社，2002
8 陈艾主编．敏感材料与传感器．北京：化学工业出版社，2004
9 李言荣，恽正中主编．电子材料导论．北京：清华大学出版社，2001
10 赵文元，王亦军编著．功能高分子材料化学．北京：化学工业出版社，2003
11 郝跃，彭军，扬银堂编著．碳化硅宽带隙半导体技术．北京：科学出版社，2000
12 陈光华，张阳等编著．金刚石薄膜的制备与应用．北京：化学工业出版社，2004
13 杨华明，宋晓岚，金胜明编著．新型无机材料．北京：化学工业出版社，2004
14 杨树人，王宗昌，王兢编著．半导体材料．北京：科学出版社，2004
15 郭卫红，汪济奎编著．现代功能材料及其应用．北京：化学工业出版社，2002
16 马光辉，苏志国主编．新型高分子材料．北京：化学工业出版社，2003
17 张福学主编．现代压电学．北京：科学出版社，2002
18 曲远方主编．功能陶瓷及应用．北京：化学工业出版社，2003
19 刘钢，余岳辉，史济群等编著．半导体器件．北京：电子工业出版社，2002
20 邓志杰，郑安生编著．半导体材料，北京：化学工业出版社，2004
21 陈莉主编．智能高分子材料，北京：化学工业出版社，2001
22 周馨我主编：功能材料学。北京：北京理工大学出版社，北京：
23 塩崎忠监修．半导体セラミックスの応用技术．株式会社シ　エムシ　|，2003
24 高敏，张景韶，（英）D. M. Rowe 编著．温差电转化及其应用．北京：兵器工业出版社，1996
25 徐泽善主编．传感器与压电器件：信息装备的特种元件．北京：国防工业出版社 1999
26 何希才编著．传感器及其应用．北京：国防工业出版社 2001
27 杨宝清编著．现代传感器技术基础．北京：中国铁道出版社 2001
28 王雪文，张志勇编著．传感器原理及应用．北京：北京航空航天大学出版社 2004
29 赵九蓬，李垚刘丽编．新型功能材料设计与制备工艺．北京：化学工业出版社，2003
30 郑昌琼，冉均国主编．新型无机材料．北京：科学出版让，2003
31 贡长生，张克立主编．新型功能材料．北京：化学工业出版社，2001
32 陈光华，邓金祥等编著．新型电子薄膜材料．北京：化学工业出版社，2002
33 郑伟涛等编著．薄膜材料与薄膜技术．北京：化学工业出版社，2004
34 吴自勤，王兵著．薄膜生长．北京：科学出版让，2001
35 师昌绪，李恒德，周廉主编，材料科学与工程手册．（上卷）第2篇，制备与加工．北京：化学工业出版社 2004
36 靳正国等．SILAR 法制备无机化合物薄膜．材料导报，2003，17（3）pp66－68
37 金篆芷，王明时主编．现代传感器技术．北京：电子工业出版社，1995
38 陈光华，邓金祥编著．纳米薄膜技术与应用．北京：化学工业出版社，2004
39 张立德，牟季美著．纳米材料和纳米结构．北京：科学出版社，2002
40 黄惠忠等著．论表面分析及其在材料研究中的应用．北京：科学技术文献出版社，2002
41 吴刚主编．材料结构表征及应用．北京：化学工业出版社，2002
42 （日）进藤大辅，川折夫著．材料评价的分析电子显微方法．刘安生译．北京：冶金工业出版社，2001
43 周玉主编．材料分析方法．第二版．北京：机械工业出版社，2004
44 余锟主编．材料结构分析基础．北京：科学出版社，2000
45 冯端，师昌绪，刘治向编．材料科学导论：融贯的论述．北京：化学工业出版社，2004
46 （美）E 利佛森主编．材料的特征检测，第2A卷．叶恒强译．北京：科学出版社，2004
47 常铁军，祁欣主编．材料近代分析测试方法．黑龙江：哈尔滨工业大学出版社，2000
48 赵藻藩，周性尧，张悟铭，赵文宽编．仪器分析．北京：高等教育出版社，2001
49 马如璋，徐祖雄主编．材料物理现代研究方法．北京：冶金工业出版社，1997





第15篇

红 外 材 料

主　编　褚君浩

编　写　褚君浩　邵　军　黄志明
　　　　孟祥健　吕　翔

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第1章　窄禁带半导体材料

窄禁带半导体是当前最重要的红外材料，主要用于制备红外探测器。褚君浩著《窄禁带半导体物理学》对窄禁带半导体的基本物理性质，包括晶体生长、能带结构、光学常数、晶格振动、载流子的激发和输运、杂质缺陷、表面界面、二维电子气、超晶格和量子阱、器件物理等方面的新现象、效应和规律，做了比较详细和系统的论述。关于窄禁带半导体材料，读者还可以参考英国科学家 D.R. Lovett 的《Semimetals & Narrow-bandgap Semiconductors》，德国科学家 R. Dornhaus and G. Nimtz 的《The Properties and Applications of the HgCdTe Alloy System, in Narrow Gap Semiconductors》，美国科学家《Semiconductors and Semimetals》Vol. 18 关于 HgCdTe 材料器件的评述性论文集，中国科学家汤定元，童斐明的《窄禁带半导体红外探测器》，以及 1994 年英国科学家 Capper 汇编出版的《Properties of Cd-based Compouands》，其中有关于 HgCdTe 窄禁带半导体有关物理和化学性质的多篇文章。同时在德国再版的《Landolt-Boernstein: Numrical Data and Functional Relationships in Science and Technology Ⅲ/41B Semiconductors: Ⅱ-Ⅵ and Ⅰ-Ⅶ Compounds; Semimagnetic Compounds》中有关于 HgCdTe 的数据和基本关系式。以上文献系统地讨论和评述了窄禁带半导体的基本物理性质和材料器件的理论和实验，并提供了丰富的 Cd 基半导体材料性质的数据及有关资料。这些著作都是窄禁带半导体研究的重要参考文献。

1　晶体生长

1.1　体材料生长方法

晶体生长的方法很多，对于窄禁带半导体来说，由于它们的熔点温度一般不是特别高，所以主要采取从熔体生长的方法，主要有提拉法、布里奇曼方法、Te 溶剂法、半熔法和固态再结晶法等。提拉法熔体生长是最基本的一种晶体生长方法，这里先简单予以介绍。

1.1.1　提拉法

晶体生长的提拉法首先由 Czochralski 于 1917 年提出，在后来大量的晶体生长实验基础上逐步获得完善，也叫 Czochralski 方法。窄禁带半导体 InSb 主要就是采用这种方法来生长的。

在提拉法生长晶体的过程中，将预先准备好的原料在坩埚中熔化后，将熔体表面接触籽晶部位的温度调节到熔点，恒温一段时间后，籽晶既不熔化也不长大，就可以进行提拉。在合适的拉速和转速下，通过适当调节熔体中固液界面处的温度，可以使晶体尺寸适合要求，使晶体在稳态下生长。通过安插在合适位置的观察口，可以实时观察晶体生长情况。使用这种方法已经成功地生长出半导体、氧化物或其他类型的晶体。

提拉法的常用加热方式有电阻加热和射频感应加热，只有在采用无坩埚方法时才用激光束加热、电子束加热、等离子体加热和弧光加热等加热方式。电阻加热的优点是成本低，并可以制成复杂形状的加热器，但是有温度滞后效应。温度较低时，可以采用电阻丝或硅碳（钼）棒（管）作为加热器，它们可以在氧化、在中性或还原气氛下工作，温度超过 1 400℃时，通常采用钨坩埚或石墨坩埚作为加热器，它需要在中性或还原气氛下工作。射频感应加热可以提供比较干净的生长环境，温度滞后效应小，可使实现温度精密控制。在 1 500℃以下，通常采用铂坩埚作为加热器，可以在氧化气氛下工作，1 500℃以上需要采用铱（钼、钨、石墨）坩埚，在还原气氛或中性气氛下加热。一般来说，提拉法生长晶体的温度以 2 150℃为上限。表 15.1-1 是常用的坩埚材料的特性。坩埚材料需要有良好的抗热振和机械加工性能，能够承受所需要的工作温度，不与生长气氛、周围的保温材料及熔液反应，不污染熔液。

精确、稳定的温度控制是获得高质量晶体的重要条件。一个较理想的温度控制系统的温度波动应该小于 ±1℃。使用热电偶、感应线圈或硅光管检测温度或功率信号，通过伺服系统将信号与要求值比较后反馈到温度或功率控制系统，调节加热功率，使温度波动在要求的范围内。较常用的伺服系统为 PID 调节器。近年来常采用可多段编程或与电脑相结合，可按一定曲线进行控制的控制器，提高了温度控制精度，并使晶体生长时温度场变化更为合理。

表 15.1-1　常用的坩埚材料的特性

材料	熔点/℃	熔点时的饱和蒸气压/Pa	最高使用温度/℃	工作气氛
SiC			1 500	不限
SiO_2			1 500	不限
Pt	1 774	0.02	1 500	不限
$PtRh_{50}$	1 970		1 800	不限
Ir	2 454	0.47	2 150	还原、中性、弱氧化
Mo	2 625	2.93	2 400	真空、还原、中性
Ta	2 996	0.66	2 400	同上
W	3 410	2.33	3 000	同上
C			3 000	同上

后热器有自热式和隔热式两种，一般使用绝热材料制作。其主要作用是调节生长体系的温度梯度，在晶体生长后的降温过程中也常采用后热器对晶体进行保护。其形状可以根据生长要求加工。常用的绝热材料特性如表 15.1-2 所示。

表 15.1-2　常用的绝热材料的特性

材料	熔点/℃	氧化气氛中的最高使用温度/℃	抗热振性	热导率
Al_2O_3	2 015	1 950	良	中
BeO	2 550	2 400	优	高
MgO	2 800	2 400	可	中
ZrO_2	2 600	2 500	可	低
ThO_2	3 300	2 700	劣	最低

提拉法生长晶体过程中晶体以一定速度转动，晶体的转动对熔体产生搅拌作用，使熔体产生强制对流。晶体转速是晶体生长的重要参数之一，对晶体生长有直接的影响。旋转增强了温场的径向对称性。旋转影响界面形状。通常随着晶体转速的增大，界面形状由凸→平→凹变化。对于确定的生长体系，转速只有在一定范围才能够保证晶体平界面生长。旋转改变界面附近的温度梯度。熔体中如果自然对流占优势，增加转速会导致温度梯度增加；如果强迫对流占优势，增加转速温度梯度会减小。旋转影响熔体流动的稳定性。一般来说，增加转速会使流体由自然对流向强迫对流转变，并使液体流动不稳定性增加。晶体旋转改变有效分凝系数。转速增大，当 $k_0<1$ 时，k_e 减小；$k_0>1$ 时，k_e 增大。旋转影

响界面的稳定性。$k_0>1$ 时，增大转速会导致界面不稳定性增大；$k_0<1$ 时，转速的改变对界面稳定性的影响较复杂，视具体情况而定。

为了确保晶体质量，晶体生长速率有一个临界值 v_{max}，它与晶体生长参数和晶体的性质有关。

在采用提拉法生长晶体过程中可以对晶体直径进行自动控制。一种方法是利用弯月面的光反射来监控直径。生长着的晶体的外延与熔体之间有弯月面，弯月面对应着亮环。当晶体等径生长时，弯月面是确定的，因此，用一个光学传感系统对准弯月面，监测弯月面的变化情况，并反馈到伺服系统以调节拉速、转速或加热功率，以控制晶体直径。这种方法可以实时观测晶体直径变化，对晶体直径控制效果较好。采用晶体成像法也可以监控直径，即用可见、红外或X射线成像系统摄取晶体的图像，据以确定晶体的直径，然后通过调节系统来控制晶体的直径。称重法也可以用来测量并监控直径。在晶体生长过程中，称量出晶体或坩埚的重量，获得变化值并反馈到控制系统，以调节晶体生长参数从而达到控制晶体直径的目的。但是重量和直径之间的关系较复杂，需要大量的实验数据以绘制出工作曲线。还有一些其他的直径控制方法，例如利用Peltier效应，对晶体直径实现自动控制。直径控制的原理是直流电通过固－液界面时，产生 $Q=J\alpha T_m$（J 为通过固液界面的电流密度，T_m 为温度，α 为系数）的热量。如果电流方向是由固体流向熔体，则 Q 是负值，产生制冷效应会吸收结晶时所释放的结晶潜热，如果电流方向相反，则会产生制热效应。由于电流密度 J 与晶体直径 D 成反比。对于给定的直径，只要选择适当的电流，就能够控制晶体的直径。Peltier效应发生在晶体生长时的固－液界面上，没有热滞效应，因而温度的波动能够得到及时控制。但是电流通过时会产生焦耳热，因此只有那些有适当电子电导率（避免产生过多的焦耳效应），而且有较强的温差电效应的少数材料（如InSb，Ge，Si等半导体），才有可能利用Peltier效应来实现生长直径的实时控制。有许多晶体生长时会有自身的特殊物理参数与晶体直径有较简单的关系，利用这些关系可以实现适合该晶体的生长直径控制方法。

利用提拉法可以用来制备窄禁带半导体InSb。InSb晶体是一种Ⅲ-Ⅴ族窄禁带半导体，用于3~5 μm红外探测器制备以及Hall元件的制备。制备InSb单晶体时，先在惰性气体中进行合成提纯，形成多晶锭条。然后用直拉法工艺拉成单晶体，相图如图15.1-1所示。当Sb元素液相浓度为50%时，凝固产生同组分的InSb固相。

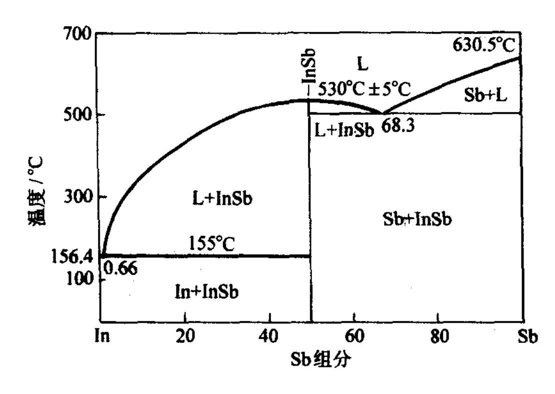


图15.1-1 InSb晶体的相图

此时溶液的凝固温度最高，随着Sb浓度的减少，液相线下降，存在一个较宽的固液相共存区，其固相为InSb晶体。液相成分与含量可由杠杆定律计算。当Sb成分超过50%时，液相线也下降，并达到一个三相点，在这点上，固相InSb、液相Sb以及液相InSb+Sb三相共存。过三相点后液相线又快速上升，在In-Sb相图中，In熔点为155℃，Sb的熔点为630℃，InSb熔点为530℃±5℃，三相共存点为495℃。

InSb熔点附近，从Sb的 P-T 相图上可以知道，Sb的蒸气压很小，约 133.3×10^{-5} Pa，In与InSb的蒸气压更小，比Sb蒸气压低几个数量级。因此，InSb可以存在一个小于一个大气压的保护气氛下直接加热合成提纯生长单晶。

关于InSb晶体生长，可以参考文献。InSb的合成即按原子比1:1，相对原子质量比为Sb（g）=1.061×In（g），由于在合成、提纯与生长单晶的过程中，Sb的蒸气压大于In的蒸气压。因此，配料时可以加入适当过量的Sb，大约0.4%。合成时，将配好料的In与Sb放入石英舟中，放在清洁石英管内，抽真空，并充高纯 H_2 气，加热到800℃，In与Sb熔融后，适当摇动石英管使其混合，再稳定2 h，然后进行正常的凝固，即为合成的多晶料。然后进一步对合成的多晶料进行提纯。在合成以后一般来说杂质含量仍较高，所以提纯是必要的。提纯采用区熔方法，可以用一个熔区，也可以用二个熔区，熔区的宽度一般取1~3 cm，熔区移动的速率一般取2~13 cm/h。

在InSb凝固时，体积膨胀，因此提纯时锭条要保持一定的倾角，以减少原料向尾端输运。对InSb晶体，大多数p型杂质的分凝系数均大于1，提纯后均集中于锭条头部，而大多数n型杂质的分凝系数均小于1。提纯后均集中在尾部，而锭条中部就为杂质含量很低的高纯InSb。InSb中Zn、Cd、Ge是最重要的p型杂质，Te、Se、S是重要的n型杂质。经过多次区熔后的InSb杂质浓度已经很小，但仍有剩余施主问题。分凝系数为0.9的受主Te，分凝系数为0.3的受主Zn，分凝数为0.8的施主杂质Te，以及 $K=0.1$ 的Si都可能是InSb中剩余杂质的主要成分。

经过提纯的InSb多晶锭，可采用直拉法生长InSb单晶，生长时有意掺入有关杂质，使InSb具有需要的性能。生长过程中出现的小平面问题，孪晶形成的问题、生长条纹问题都是InSb材料科学中人们感兴趣的问题。

提拉法生长晶体有如下优点：通过调节发热体、坩埚、后热器（或保温罩）的几何条件，可以有效地控制温度梯度；生长装置中可以安装温度、压力、图相等传感装置，实现对晶体生长过程的调节；可以生长特定方向、形状的大尺寸完整单晶。采用这种方法，晶体在生长过程中不与容器接触，使晶体避免因接触带来的机械应力，也防止坩埚壁的寄生成核。可以人为地采取定向籽晶、"缩颈"和"放肩"等技术，获得符合要求的晶体。定向籽晶技术可以使晶体沿所需要的方向生长；"缩颈"技术可以使晶体的位错大大减少；"放肩"技术可以使晶体的尺寸增加，获得大尺寸的完整晶体，这是提拉法最显著的优点。在晶体生长过程中可以实时观察晶体的生长，有利于晶体质量的提高。

提拉法是一种最基本的生长晶体的方法。在掌握提拉法的基础上可以很方便地了解其他的生长晶体的方法。

1.1.2 布里奇曼方法

窄禁带半导体碲镉汞单晶的生长方法主要有布里奇曼（Bridgman）方法、半熔法、Te溶剂法和固态再结晶方法。布里奇曼方法，也叫布里奇曼－斯托克巴格（Bridgman-Stockbarger）方法。图15.1-2为简化的布里奇曼生长的装置与温度分布。此方法主要是设计一个双温区，锭条从高温区向低温区通过一个温度梯度，缓慢下降；晶体在固液界面上生长，下降速度要足够慢，使石英管中的锭条的横截面上等温，熔体晶面缓慢移动，逐渐完成长晶过程，这种方法也叫做温度梯度法或下降坩锅法。在晶体生长的最开始，总是先形成一个小晶粒或晶核，然后小晶粒与液面的固液界面作为

起始界面，逐渐移动，所以石英坩锅底端为一个小的圆锥形。这种方法有如下特点：晶体可以加籽晶定向生长，也可以用自发成核逐渐淘汰的方法生长。晶体的形状可以随坩埚的形状而定。可采用全封闭或半封闭的坩埚进行生长，避免有害杂质对周围环境的影响，减少熔体中易挥发组分粒子的挥发。操作工艺易程序自动化，一炉也可同时生长多根不同规格的晶体。要求坩埚对熔体没有污染，坩埚与结晶材料的热膨胀系数要匹配。对坩埚内表面的粗糙度有较高的要求，以避免坩埚壁产生寄生成核。为了提高生长晶体的均匀性，也可以采用旋转石英坩埚的方法。

布里奇曼生长方法是一种被普遍采用的简单实用的生长 HgCdTe、CdTe、CdZnTe 等 Cd-基化合物晶体的方法。原则上只要先把原料或多晶料，全部熔化，然后通过缓慢移动石英坩埚或者移动炉子，使溶液从石英坩埚头部或尾部逐步结晶。这一方法可以生长出结构好、体积大的单晶。常用的布里奇曼技术有垂直生长和水平生长。在水平生长过程中，安瓿的轴向垂直于重力场，与垂直生长相比：生长界面不受熔体重量的影响，有可能利用横向梯度技术控制生长界面的形状，同时晶锭不受石英安瓿容积限制，减少了生长、冷却过程中产生的热应力；在固、液两端，能方便有效地使用金属蒸气压控制熔体的化学计量配比，而在垂直生长技术中，气、固两相被熔体分隔，导致蒸气压控制困难，容易籽晶生长。

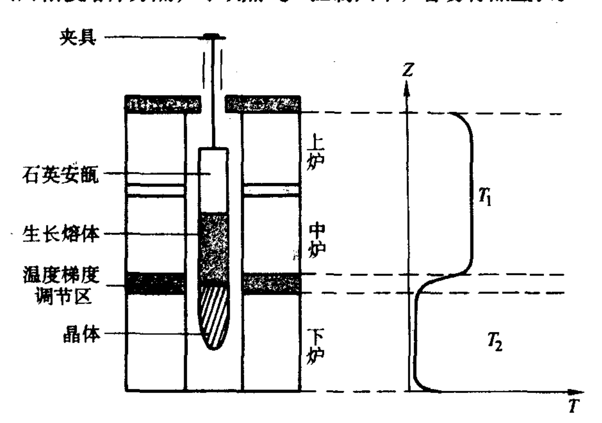


图 15.1-2　垂直布里奇曼方法生长系统的结构和炉温分布示意图

在图 15.1-2 中，装有生长锭料的石英安瓿置于三段式温区电阻加热炉中，上中段提供锭料熔化温度，下段提供长晶后的保温退火，中间是温度梯度调节区，例如取温度梯度为 10～20℃/cm。炉顶装有石英安瓿夹具，夹具可上下移动，例如行程约 30 cm。采用布里奇曼方法生长晶体必须先进行某些准备工作。石英安瓿经铬酸、用水浸泡数小时，以去除有机杂质和金属杂质，去离子水冲洗、烘干，随后碳化，再用水浸泡数小时，去离子水冲洗、烘干。若在未经碳化的石英安瓿中长晶，材料中将出现滑移线。这是因为在冷却过程中，与石英安瓿粘连的晶体热收缩所致。在碳化过的石英安瓿中长晶，还可有效地防止杂质玷污。用高纯的原材料按所需的组分称重，置于石英安瓿中，抽真空至 133.3×10^{-5} Pa，封装后，放入垂直的三段温区电阻炉，完成生长晶体的准备工作。然后选择一定的生长条件，例如，生长界面处，温度梯度为 20℃/cm，石英安瓿以 1 mm/h 的速度下降长晶，长晶结束后，以 20℃/h 速率冷却，等等。生长温度可以从 HgTe-CdTe 膺二元系相图上液相线温度来确定，可以得到不同组分值时的熔点温度。由于稳定的生长要求通过界面输入到固相的热流越小越好，因此，溶体温度的选取不宜太高，一般高出熔点 10～30℃为宜。对于 HgCdTe 说在 780℃附近，对于 CdZnTe 来说在 1 100℃附近。

布里奇曼方法是一种在液固二相准平衡条件下生长单晶的方法，通过固液界面缓慢移动而生长 HgCdTe 单晶。在生长过程中，界面形状及其稳定性非常重要。最理想的是平面状的界面非常缓慢地向前推移。这种情况下溶质浓度分布均匀，位错以及缺陷却不易形成，热应力也最少。其次是整个晶面略为向液面凸起的界面，此时会形成位错及缺陷但向边缘分布，小晶粒易被并吞，会有热应力产生。最次是凹状界面，此时环形边缘部分先行生长，易于产生多晶。缺陷空间易于集中内部，会产生较大内应力。凸状与凹状界面都会带来锭条横截面组分的变化。

显然在布里奇曼生长中，热场分布，生长速度，升温和降温底速率，配料的合理性，最后的控制都是重要的问题。其中控制温度梯度对晶体生长速率也有影响。由于初始晶粒形成前熔体温度要略低于液相线温度，如果温度梯度太小，锭条的相当大一部分处于过冷状态，长晶速度将会很快失去控制，所以温度梯度要有一个适当的较大的值。从热平衡条件可以大致估算这个温度梯度。

生长动力学对生长速率和温度梯度有一定要求。一般都假定生长界面为熔点温度恒定的等温面。Q_S 为单位时间内由界面传递给晶体的热量，Q_L 为单位时间内由熔体传给界面的热量，Q_{LS} 为单位时间内在界面上因晶体生长所放出的结晶潜热，如图 15.1-3 所示。

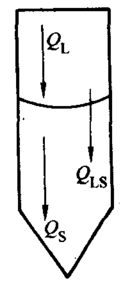


图 15.1-3　生长界面附近的热流传输

如果 K_L、K_S 分别代表液态熔体和固态晶体的热导率，$\left(\frac{dT}{dz}\right)_L$、$\left(\frac{dT}{dz}\right)_S$ 分别代表熔体、晶体的轴向温度梯度，$\frac{dz}{dt}$ 为晶体生长速率 v，$\frac{dm}{dt}$ 为单位时间内生长的晶体质量，L 为结晶潜热，ρ_s 为晶体的密度，A 为界面面积。可以发现，对于给定的结晶物质，决定晶体生长速率的主要因素是晶体与熔体中的轴向温度梯度。当 $\left(\frac{dT}{dz}\right)_L=0$ 时，晶体生长速率可达到最大值。如果熔体中的 $\left(\frac{dT}{dz}\right)_L<0$，那么晶体生长速率会更大。但在实际中，晶体生长会变得不可控制，那是不允许的，同时有

$$A=\frac{AK_S\left(\frac{dT}{dz}\right)_S-AK_L\left(\frac{dT}{dz}\right)_L}{\rho_s L\frac{dz}{dt}}=\frac{Q_S-Q_L}{\rho_s L\frac{dz}{dt}} \tag{15.1-1}$$

从式（15.1-1）中可以看出，在保持晶体等径生长的前提下，如欲提高晶体的生长速率，可采取加大晶体的 Q_S 值，或降低溶体的 Q_L 值。但要维持 Q_S-Q_L 值恒定，在生长工艺条件的要求上是十分严格的。可见生长速度除了决定于物质特性外，还决定于温度梯度；温度梯度大，生长速率也大。从 HgTe-CdTe 的膺二元平衡相图可知，由于 CdTe 在 HgTe 溶剂中的分凝系数约为 3，由前面的有效分凝系数的讨

论可以知道，生长速率增加会减少有效分凝系数的值。当生长速度为 1 mm/h 时，K_{eff}降为 1.5，$v = 30$ mm/h 时，K_{eff}降为 1.1，从而使 HgCdTe 晶体生长的组分在生长方向趋于均匀。但单晶质量并不理想，横截面方向的组分均匀性也有问题，其原因还与界面形状、Hg-Cd-Te 三元素的密度不同等多种因素，人们已发现规律，提出多种修正方法。

在布里奇曼生长过程中，固-液界面形状、组分过冷都对晶体生长有重要影响。为了保证晶体的稳定生长，要求晶体生长过程中保持平坦的固-液界面。固-液界面处轴向温度梯度越大，经固相传走的热量就越多，固-液界面越平坦；引晶锥角越小，沿轴向传走的热量越多，也有利于固-液界面平坦；熔体温度不宜过高，减少从熔体传输到固-液界面的热量，以利于固-液界面平直；长晶直径不宜过大，以减少径向温度梯度对固-液界面形状的影响。组分过冷对晶体稳定生长也有影响。产生组分过冷的条件为

$$\frac{G}{v} < \frac{mC_L(k_0 - 1)}{Dk_0} \qquad (15.1\text{-}2)$$

式中，左边是可以调节的工艺参量，即生长速率 v 以及在熔体内界面处的温度梯度 G。右边是溶液中溶质的平均浓度 C_L（C_L 决定于对晶体性能的要求，是不能任意调节的参量）以及生长系统的物性参量（液相线斜率 m、溶质的平衡分凝系数 k_0、溶质在溶液中的扩散系数 D）。由式可知，为了抑制组分过冷，保证晶体稳定生长，可以采用降低生长率和加大温度梯度的方法。一般认为在避免熔体剧烈挥发和避免晶体炸裂的条件下，固相、液相温度梯度尽可能大，且满足：$\left(\frac{dT}{dz}\right)_S > \left(\frac{dT}{dz}\right)_L > 0$；生长速率可选取约为 1 mm/h，尽量使生长在准平衡状态下进行；熔体温度可选取高于熔点 10～30℃。为了提高晶体质量，需要在理论分析的基础上，进行大量的生长实验，摸索最佳生长条件。

1.1.3 半熔法和 Te 溶剂法

布里奇曼方法是一种准平衡生长的方法。另外两种经常采用的准平衡生长 HgCdTe 单晶的方法是是半熔法和 Te 溶剂方法。半熔法可以很好地用于 HgCdTe 晶体生长。这种方法为将装好料的石英坩锅先放在炉子上方高温区，使整个锭条处于熔融状态，待混合化合均匀后，将石英坩锅迅速降至炉子下方某一恰当位置，在此位置上石英坩锅内锭条的状态可分为 A、B、C 三段。底部 C 段处在较低温度区，使这部分材料凝固结晶；中间 B 段处在适中温度梯度场内，使材料处于半熔状态；而坩锅的上面部分 A 段在高温区，材料仍处于熔融状态。材料在这种状态下保存 40 天以上。在这段长晶的时期内，在半熔区内，晶体不断生长，直到完全结晶，其物理过程可作一简单分析。

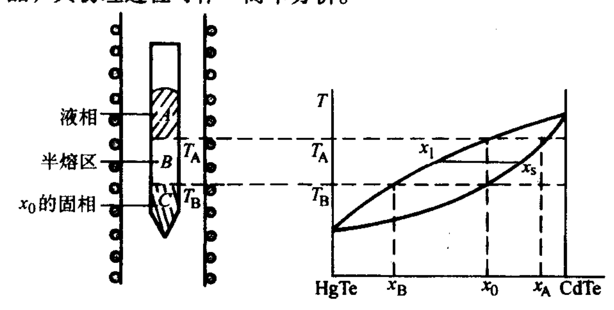


图 15.1-4 HgTe-CdTe 赝二元系的 $T-x$ 相图和石英坩埚状态的示意

图 15.1-4 画出了 HgTe-CdTe 赝二元系的 $T-x$ 相图和石英坩埚状态的示意图。设 T_A 是半熔区上边界的温度，T_B 是半熔区下边界的温度。由于石英坩埚是很快地从一段式熔融状态下降到三段式（熔体段—半熔段—固体段）状态，此时固态段 C 固相的组分即为 x_0，熔体段 A 仍保留液态组分为 x_0，半熔段 B 为固液两相共存区，固液相的组分分别为 x_S 与 x_L，分布在一个范围。由于溶质 CdTe 在半熔区上边界温度是 T_A，高于下边界温度 T_B。因此上边界处 CdTe 具有比下边界处的 CdTe 更高的吉布斯自由能。由于热力学系统中化学势趋向平衡的趋势，上边界的化学势要减少，而下边界的化学势要增加，意味着溶质 CdTe 会从温度为 T_A 的上边界处不断向温度为 T_B 下边界处扩散，使下边界处液相中的溶质 CdTe 的浓度增加，造成组分过冷，超过部分就会以组分 x_0 或者略大于 x_0 的组分的形式凝固成晶体，使熔体的组分仍然服从相图。这样的过程在整个长晶过程中连续进行，直到半熔区完全结晶为止。整个过程需要的时间可以根据 $T-x$ 相图中杠杆定律和 Fick 第一定律计算。

半熔法生长的晶体只有“半熔区”一段为可用的晶体，坩埚底部及上方的晶体组分偏差较大，为了使组分均匀，也有人在长晶体开始时倒转石英坩埚，帮助 CdTe 的扩散，可以使长晶的纵向组分分布均匀的长度增加。由于半熔法长晶过程主要由扩散过程控制，因此长晶时间太长。

第三种准平衡生长 HgCdTe 单晶的方法是 Te 溶剂法，实际上 Te 溶剂法是一种垂直区熔法，但以 Te 作为溶剂。生长时先按照一定组分配比的 Hg-Cd-Te 放置于石英管内，抽真空封管，加温到熔点以上，进行熔融化合，随后淬火到室温，这样就得到组分均匀的 HgCdTe 多晶体。然后开管，在管内加入纯 Te，再抽真空后封管，封管时注意在管中要留一个空间，然后将石英管吊入炉子。石英坩埚底部的纯 Te 先进入高温区，Te 熔化成液体。在液体上方的 HgCdTe 淬火后的多晶体表面的 Hg 开始离解，在 Te 熔体与 HgCdTe 多晶体之间形成一个空间，充满 Hg 蒸气。石英坩埚继续下降，HgCdTe 多晶体表面 Te 过剩，熔点降低，多晶体开始熔化，并作为溶质溶解到 Te 液区种，并按照一定的溶解度溶解到 Te 溶剂中去，直至到达饱和状态。当石英坩埚继续下降，温度降低，溶液内的 HgTe 和 CdTe 向底部扩散沉积，扩散规律由 Fick 第一定律描写。于是长晶从底部开始，由于在 Te 中 CdTe 分凝系数比 HgTe 大，因此刚开始生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 组分偏大，但这又使溶液中 CdTe 浓度下降，使生长的晶体组分变小。在稳定情况下，此组分会接近多晶锭的组分。这样的过程不断继续，于是在石英坩埚底部是生长的晶体，晶体上方有一段 Te + HgCdTe 液相区，上方有一空间充满 Hg 蒸气，再上方是 HgCdTe 多晶锭，Te 溶剂区是温度较高的区域，如图 15.1-5 所示。

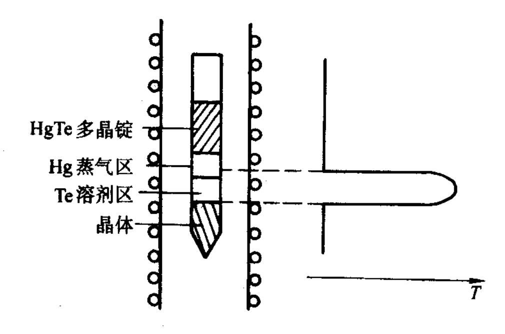


图 15.1-5 Te 溶剂法生长系统的结构和炉温分布示意图

由于 Te 溶剂法生长时，Te 过量，因此熔点降低，可从原来的 780℃降低到 700℃左右。同时此方法有区熔过程，加入 Te 溶剂后，增加了杂质溶解度，有提纯晶体的效果。另外要适当设计温度梯度。因为沿锭条方向温度梯度太大会使界面变凹，温度梯度太小，会使界面变凸，因此要选择适当的温度梯度。同时也使纵向冷凝过程热流不要影响横向的热扩散使界面变平整的效应。这样将可以使界面平坦，有利于组分均匀。

Te 溶剂法是一种移动热区方法（THM），也叫区熔法，它有低温溶液生长的优点。这种方法通常用 Te 做溶剂，可以降低晶体生长温度，最低可达到 780℃（低温 THM 法），而且由于杂质在溶液中的分凝作用，长晶时有提纯的作用，因此晶体的纯度可以提高。此方法的缺点是：晶体结构不如布里奇曼和汽相生长法好，由于用 Te 做溶剂，晶体中有较多的 Te 沉淀相存在。为了进一步提高晶体的纯度和减少 Te 沉淀，又提出了多次通过 THM，升华 THM 和坩埚加速旋转 THM（ACRT-THM）等生长工艺。升华 THM 可以减少 Te 沉淀，坩埚加速旋转 THM 既可减少 Te 沉淀，又可加快生长速度，对于 CdZnTe 来说，达到每天生长 12 mm，晶体直径可达到 50 mm 以上。

1.1.4　固态再结晶方法

固态再结晶主要包括淬火与再结晶两个过程，先在熔点以上温度把材料熔化，然后快速淬火，凝固成多晶锭，再经历再结晶过程，生长成单晶。生长时首先配料，取 6 个"9"的高纯元素 Hg、Cd、Te，按需要的化学计量比，由于 Hg 会蒸发到石英瓶内，所以 Hg 要过量一些，一般对于制备 $x=0.2$ 的 HgCdTe 晶体 Hg 过量按每立方米厘米空间 40～50 mg 左右配置，把三种材料放入石英瓶内后，石英瓶抽真空，然后封管。将配置好材料的石英瓶安置于可以摇晃的管状电炉内，缓慢升温，并加以摇晃，使三种材料混和并充分化合。在升温过程中，升温到 700℃左右。由于 Te-HgTe 共晶形成，会有一个吸收峰，然后 Hg-Cd-Te 开始结合形成化合物，又会放出热量。这一过程中进一步形成高熔点化合物，并析出金属 Hg，并形成很高的蒸气压。所以要很严格控制升温速率，避免 Hg 压过高而爆炸。Hg-Cd-Te 充分化合后，使温度上升到熔点以上一个温度。对于 $x=0.17\sim0.18$ 的碲镉汞，约上升 10℃，$x=0.20$ 约 20℃，$x=0.25\sim0.26$ 约 35℃。然后恒温 24～48 h，并缓慢摇晃，使其充分化合。最后将炉子保持垂直，静止 1～2 h，然后快速淬火冷却，使其凝固。由于熔体经过充分的化合，因此各处的成分大致一样。这样快速淬火过程将使熔体在快速凝固中不发生分凝。

在快速淬火冷却的情况下，溶质还没有分凝就被冻结在固体中。在这种情况下，熔体急剧冷却，而晶体凝固却还跟不上，于是界面前方的熔体温度低于界面，$dT/dz<0$。于是界面的凸起部分越来越快地生长，容易形成枝蔓晶。淬火以后得到的是 HgCdTe 多晶化合物，多晶间界不稳定，自由能较高。通过再结晶过程，使晶粒长大，减少晶界能，使体系自由能降低达稳定状态。再结晶过程一般在高温下进行，使原子加强扩散，晶界更易迁移、变化。具体方式就是把淬火后得到的晶锭，换管并加适量汞，抽真空封管。也可利用原来的石英管，不进行换管。对 $x=0.2$ 的 HgCdTe，汞压在十几个大气压。炉温可以有个梯度，让管内晶锭缓慢地进入高温区，使结晶过程从晶锭的头到尾逐步进行，以利于小晶粒长大，长大的大晶粒，进一步并吞小晶粒。在理论上可以证明大晶粒并吞小晶粒体系自由能会降低。晶锭全部进入高温区后再保留一段时间，让晶体充分协调生长，逐渐形成一个完善的单晶体。这段时间需要 10 多天，再结晶的温度和汞压的具体选取要根据 HgCdTe 的 P-T 相图中的均匀相的范围来确定。对于 $x=0.2$ 的 HgCdTe 晶体，再结晶温度可选在 680℃左右，汞压约为十几个大气压。

以上讨论的是在一个封闭的石英管内进行 HgCdTe 的晶体生长，但由于汞压高，石英管就要壁厚，但石英管材料热导率低，增加壁厚，就增加石英管材料的热容量，限制了晶体生长过程中的温度控制。于是制备大直径或高 x 值的 HgCdTe 就会带来困难，同时汞压的控制也不严格。所以人们提出一种高压回流技术来生长 HgCdTe，即让石英管中的 HgCdTe 材料蒸发的 Hg 气氛，由一个受控制的高压惰性气体流作用下，按照一定路径进行回流，可以很有效地控制 Hg 压，整个装置的温度分布与惰性气体的压力以及所需的回流汞量都要认真设计。

1.2　液相外延薄膜的生长

体材料由于其晶体尺寸及空间均匀性的局限性，以及很难做成大面积背照式红外探测器列阵而限制了它在红外焦平面上的应用。薄膜材料生长是先进的生长方法。用 MOCVD 生长的薄膜，表面貌相好，界面清晰度好，对衬底匹配要求不严格。用 MBE 生长的薄膜，组分均匀容易控制，具有好的结构完整性和表面平整性，界面最清晰，生长温度也最低。此外，利用 MBE 方法还能进行多层异质结构生长、原位掺杂实验，为制备红外焦平面器件提供了很好的条件。液相外延生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜是目前较为成熟的一种工艺。与体材料相比，其生长温度较低，不需要长时间的退火，组分均匀性较好；与 MOCVD 和 MBE 相比，其设备简单，生长速度较快，成本较低，也可生长多层异质结。

1.2.1　$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延生长条件

要生长厚度和均匀性可控的液相外延层，要求所采用的实验装置能在可控的温度条件下，于确定的时间内让设定组分的生长溶液与衬底充分接触。常用的 LPE 装置主要采用水平滑舟、垂直浸渍以及倾斜翻舟三种方式（图 15.1-6、图 15.1-7、图 15.1-8）。生长过程都是使衬底浸入溶液，待 HgCdTe 薄膜在衬底上外延生长以后，继而离开溶液。

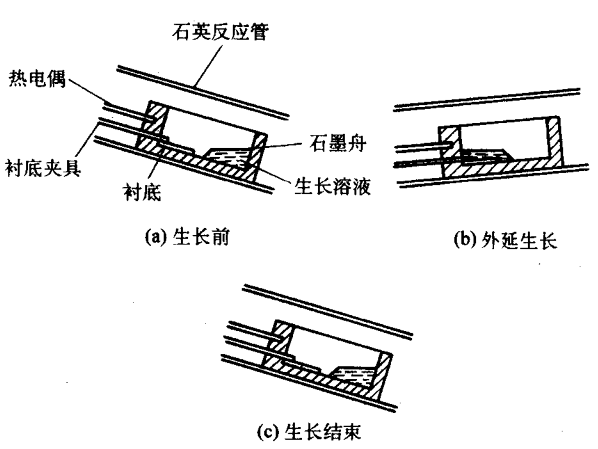


图 15.1-6　倾斜式液相外延设备及生长过程示意图

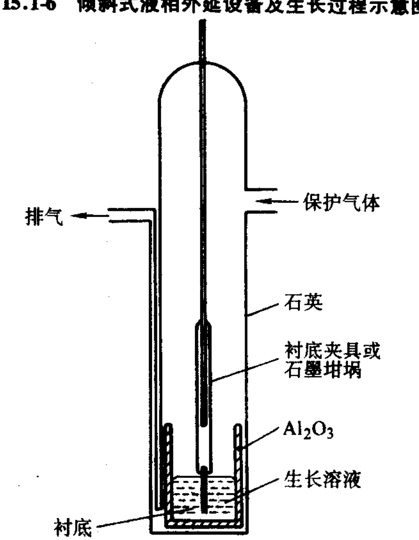


图 15.1-7　浸渍式液相外延装置

衬底 生长溶液 熔融石英管
排气 石墨滑舟 推杆
热电偶 纯 H_2

图 15.1-8 水平滑动舟式液相外延生长系统

生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延层的方法有三种：从富 Te 溶液中生长；从富 Hg 溶液中生长；从高温富 HgTe 溶液中生长。液相外延生长的主要依据是相图。根据相图可以确定生长温度、配料比例以及确定降温生长的程序。图 15.1-9 是 Hg-Cd-Te 三元系统的吉布斯组分三角图，首先可以确定生长温度。

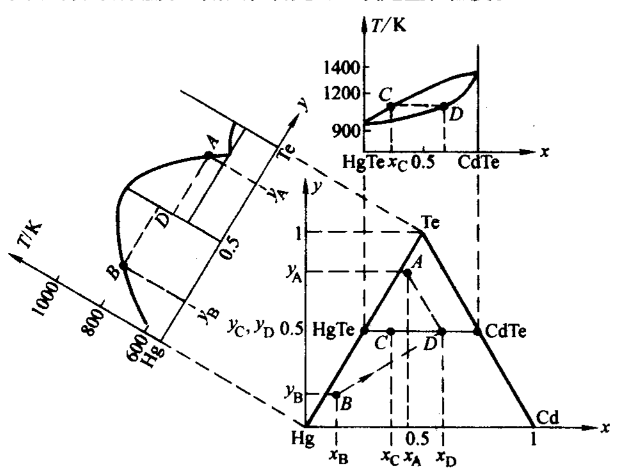


图 15.1-9 Hg-Cd-Te 三元系统的吉布斯组分三角图（底图）

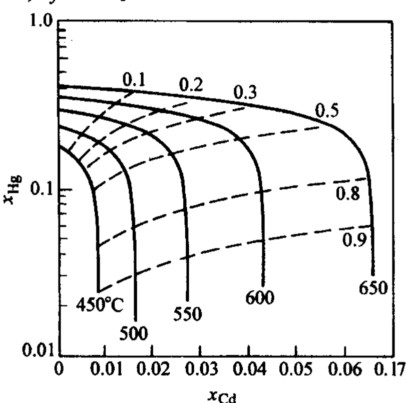
图中，等温线间连接线表示如何从富 Te 溶液、富 Hg 溶液或富 HgTe 溶液，得到具有特定组分的 $Hg_{1-xD}Cd_{xD}Te$ 外延层。假定某富 Te 溶液在三角形图中由 *A* 点表示，相应的溶液用 $(Hg_{1-xA}Cd_{xA})_{1-yA}Te_{yA}$ 表示；某富 Hg 溶液在图中由 *B* 点表示，相应的溶液用 $(Hg_{1-xB}Cd_{xB})_{1-yB}Te_{yB}$ 表示；某富 HgTe 溶液在图中由 *C* 点表示，相应的溶液用 $(Hg_{1-xC}Cd_{xC})_{0.5}Te_{0.5}$ 表示。得到具有特定组分的 $Hg_{1-xD}Cd_{xD}Te$ 外延薄膜在图中由 *D* 点表示。可见，用富 Te 溶液生长过程是按照 Hg-Te 二元相图（左上图）的 *A* 到 *D* 箭头来生长，生长温度由 *T-Y* 图上 *A* 点的温度坐标来确定；用富 Hg 溶液生长过程是按照 Hg-Te 二元相图（左上图）的 *B* 到 *D* 箭头来生长，生长温度由 T-Y 图上 *B* 点的温度坐标来确定；用富 HgTe 溶液生长过程则是由 Hg-Cd-Te 三元相图中的赝二元系统（右上图）中的 *C* 到 *D* 箭头所示，生长温度由 T-X 相图上 *C* 点的温度坐标来确定。从这里就确定了所配置溶液的外延生长的温度。对外延生长来说，平衡相图给出的组成与温度关系是确定外延生长条件的重要依据。

从相图还可以知道在一定温度下溶液中各组元的浓度，这是配置溶液的根据。图 15.1-10a 是获得的不同生长温度下，在富 Te 溶液中 Hg 和 Cd 的组分。图 15.1-10b 是不同生长温度下，在富 Hg 溶液中 Te 和 Cd 的组分。确定了生长温度，确定了所要生长材料的组分，就可以根据相图来知道在富 Te 溶液生长中，Cd 和 Hg 的浓度比例，或者在富 Hg 溶液生长中，Cd、Te 的浓度比例。例如，要生长 $x=0.2$ 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延薄膜，如果采用富 Te 溶液，取生长温度 $T=500℃$，则 Cd 的摩尔分数（x_{Cd}）约为 0.01，Hg 的摩尔分数（x_{Hg}）约为 0.19。对于液相组分为 $(Hg_{1-z}Cd_z)_{1-y}Te_y$ 的生长溶液，显然有

$$(1-z)(1-y) = x_{Hg} = 0.19$$

$$z(1-y) = x_{Cd} = 0.01 \qquad (15.1\text{-}3)$$

解得 $z=0.05$，$y=0.8$。



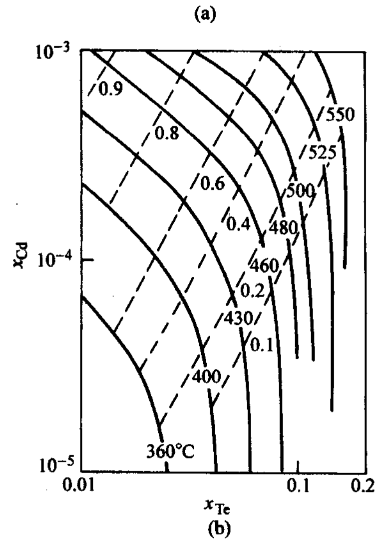


图 15.1-10 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延的相图

实线：(a) 富 Te 溶液液相等温线；

虚线：(b) 富 Hg 溶液固溶体等浓度线

于是就可以根据 *y* 和 *z* 的值来配料。由于 Cd 在生长溶液中的含量最少，因此在配制生长溶液时，一般先称出 Cd 的重量 m_{Cd}，Hg 和 Te 的质量 m_{Hg}、m_{Te}，则根据 m_{Cd} 量由下式给出

$$m_{Hg} = \frac{A_{Hg}}{A_{Cd}} \times \frac{1-z}{z} m_{Cd} \qquad (15.1\text{-}4)$$

$$m_{Te} = \frac{A_{Te}}{A_{Cd}} \times \frac{y}{(1-y)z} m_{Cd} \qquad (15.1\text{-}5)$$

式中，A_{Hg}、A_{Te} 分别为 Hg 和 Te 的相对原子质量。

对于液相组分为 $(Hg_{1-z}Cd_z)_{1-y}Te_y$ 的生长溶液，其固相组分 *x*、生长温度，以及液相组分 *z*、*y*，除了可由固-液相图来确定以外，还可以利用一些经验公式来计算。Brice 给出了生长溶液的液相线温度是液相组分 *y* 和 *z* 的函数

$$T_L = 1\,102 + 250z + 420yz - 785y \qquad (15.1\text{-}6)$$

固相组分 *x* 可由经验公式得到

$$x = z/(0.220 + 0.780z) \qquad (15.1\text{-}7)$$

即外延层的组分 *x* 只与溶液中的 Cd 含量 *z* 有关，而与 Te 含量 *y* 基本无关。

由于 Cd 在（Hg，Cd）Te 固溶体中的扩散系数相对较大，所以液相外延的生长温度不能太高，多在 450～500℃之间，这样溶液中的 Te 含量 *y* 一般取为 0.8 左右。如果设定



液相线温度 $T_L=500℃$，则生长长波 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜材料时，Te 含量 y 应小些；而生长短波 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 时，y 应大些。

1.2.2　液相外延的生长程序

器件应用所需的外延材料一般较薄（5 ~ 30 μm），薄外延层的生长多用瞬态外延技术，因为瞬态法比稳态法更易于获得厚度均匀的薄膜。瞬态液相外延技术的主要方式有平衡冷却、分步冷却、过冷和两相溶液冷却四种。这四种方法所遵循的操作程序如图 15.1-11 所示。

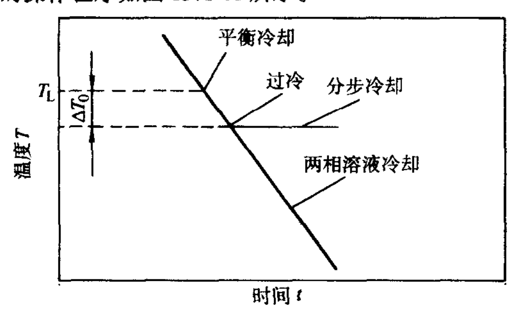


图 15.1-11　四种不同的液相外延生长技术的溶液冷却程序

平衡冷却技术在整个操作过程中采用恒定的冷却速率。当溶液温度达到液相点 T_L 时（此时生长溶液刚好饱和），使衬底与溶液接触，因此在接触瞬间两者处于平衡态。由此演化而来的双片法，在操作开始时，温度保持恒定，并使溶液与源片接触。在溶液达到平衡后，源片换成衬底，并开始降温生长。

在分步冷却技术中，一开始衬底和溶液就被冷却到低于 T_L 的某一温度，但不能使溶液有自发成核，然后让衬底与溶液接触，并在该温度下保温，直到生长终止。这种技术之所以叫分步冷却，是因为它相当于使衬底和溶液在 T_L 下达到平衡，然后再把它们冷却到较低的温度。

过冷技术和分步冷却技术相似，是将衬底和溶液以恒定的速率冷却到低于 T_L 的某一温度，但又不致出现自发沉淀，然后再使它们相接触。但此时要继续以某一速率降温，直到生长终结为止。

两相溶液冷却技术是将温度下降到远低于 T_L，足以在溶液中出现自发沉淀，使衬底与溶液接触，以同样的速率连续地进行冷却。此时的液相点温度低于初始溶液组成相应的 T_L。

$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延具体生长过程如下：盛有生长溶液的石英坩埚置于充氢气的石英管中部，石英管底部放有纯汞，用以补充生长时母液中的汞损耗。顶部则装有水冷装置，用来冷却 Hg、Cd、Te 蒸气以减小生长溶液的损耗。石英管外部是一个半透明的镀金膜石英加热炉，可以有效地反射炉内的热辐射并保持炉温均匀，由此还能对生长过程实施原位观察。炉体具有两个独立可调的温区，其温度梯度小于 1℃/cm，分别控制母液和汞源的温度及升降温速度。采用双温区控温即可以维持生长溶液中的汞压平衡，又能实现原位退火。$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延生长所用衬底为（111）面的 CdTe 或 CdZnTe。采用竖直进（出），水平生长的夹具固定衬底，即样品的下降与拉起都是在竖直方向，而生长则是在水平方向，如图 15.1-15 和图 15.1-16 所示。在水平方向生长可使外延层的组分和厚度均匀，而以垂直方式脱离生长溶液可以减少母液粘连。

图 15.1-12 为外延生长过程中，母液和汞源的温度变化曲线。首先使母液和汞源的温度分别上升到 A 和 A'，其中 T_A 比液相点温度约高 25℃；AB 段为恒温熔源阶段，时间为 50 ~ 60 min，在该过程中对生长母液充分搅拌，使之达到最大限度的均匀化，因为母液的均匀度直接影响外延膜的表面形貌和组分均匀性；BCD 段为降温过程，BC 段降温速度为 0.5℃/min，CD 段为 0.05℃/min；在 D 点溶液与衬底接触，D 点温度一般在液相点温度附近；DE 为外延生长阶段。生长时衬底以一定的速度旋转，以保证外延均匀，生长时的降温速度 0.05℃/min，时间 40 ~ 60 min。

生长时有六个因素直接影响薄膜生长。

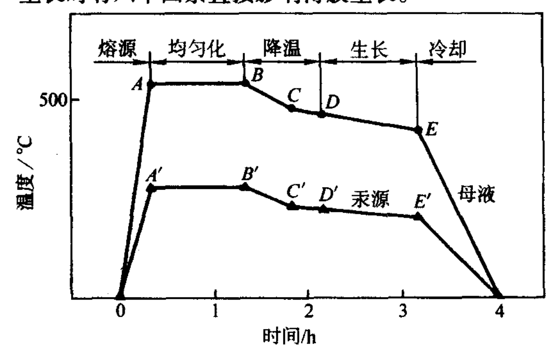


图 15.1-12　LPE 生长过程中母液和汞源的温度变化曲线

第一个因素是平衡汞蒸气压问题。在实际的 LPE 生长过程中，汞压 p_{Hg} 要比理论值高约 3 ~ 5 kPa。

第二是外延层厚度与生长速度问题。用生长体系的热力学平衡理论计算液相外延层厚度时，由于没有考虑影响液相外延生长速率的动力学因素，因而从平衡液相线得到的生长外延层厚度与实际结果相差较多。为此，在实际过程中必须考虑液相外延生长阶段溶质扩散、对流、表面吸附动力学、组分过冷等对生长速率的影响。

在推导生长厚度与生长时间关系方程时，要考虑以下几点假设：①成核主要受溶液中的溶质扩散过程控制；②生长溶液可视作是半无限大的溶液（与此相当的条件是，生长时间比扩散时间 $\tau=W^2/D$ 要短得多，式中 W 为溶液厚度，D 为扩散系数）。将质量守衡定律应用于生长界面，解不同边界条件下的扩散方程，便可得到外延层的生长速度 v 及厚度 d 与时间的关系

$$v(t)=K(\Delta T_s t^{-1/2}/2+\beta t^{1/2}) \quad (15.1\text{-}8)$$

$$d(t)=K(\Delta T_s t^{1/2}/2+2\beta t^{3/2}/3) \quad (15.1\text{-}9)$$

式中，K 是材料参数，在实验中，$K\approx0.7\ \mu m/(℃\cdot min^{1/2})$；$\Delta T_s$ 是生长溶液的过冷度；β 是降温速度；t 为生长时间。$\Delta T_s=0$ 对应于平衡冷却 LPE 生长，$\beta=0$ 对应于分步冷却 LPE 生长，ΔT_s、β 均不为 0 对应于过冷 LPE 生长。根据生长条件可以估计 LPE 样品的厚度，可以用实际测量结果来比较。例如某个样品的生长条件为：降温速率 $\beta=0.05℃/min$，过冷度 $\Delta T=1.5℃$，生长时间 $t=50$ min，这样由式（15.1-9）可得外延层厚度 $d=15.7\ \mu m$。

第三是母液均匀化问题。在（Hg，Cd）Te 的液相外延过程中，生长溶液的均匀化程度对外延薄膜的影响很大。如果母液没有完全均匀，则设定的液相点温度将会改变，生长外延层的光电性能及均匀性也将变差。因此需要确定母液的熔源温度 T_{hom} 以及在此温度上至少保持的时间 t_{hom}。

第四是过冷度与降温速率问题。过冷度与降温速率是液相外延生长过程中的两个重要参量。过冷度大，生长的原动力就大，但外延生长初期容易出现小岛，导致生长的外延膜高低起伏不均匀；过冷度小，生长原动力也小，不容易生长。降温速率也是一个需要仔细选择的生长参数。研究表明，降温速度与过冷度近似成正比，而与生长层的台阶宽度成反比。降温速率小则生长速度慢，外延层表面的台阶密度大；但若降温速率过大，则溶液的组分过冷增加，其自发成核概率变大。如果采用金相显微镜观察不同过冷度及降温速

率下生长的样品的表面形貌，可以发现，过冷度大降温速率快的样品，其表面夹杂及沉淀物多；而用较小的过冷度及较慢的降温速率生长的样品，表面夹杂少，形貌相较好。

第五是生长过程中搅拌速度问题。对于大溶液（Hg, Cd）Te液相外延生长系统，搅拌装置是必需的。因为生长过程中的搅拌或衬底旋转不仅有利于溶质混合均匀，还增加了溶液中温度场相对于衬底的对称性，有利于生长出组分均匀的外延层。搅拌对晶体生长的作用可以用边界层厚度 δ 的概念来理解。在边界层之外的"大块"溶液中，由于对流的搅拌作用，溶质完全混合均匀。在边界层之内，宏观流动只是平行于界面的层流，扩散是溶质传输的唯一机制。

第六是衬底问题。衬底的质量对 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层的影响很大。衬底的晶向，衬底本身的杂质、缺陷，衬底清洗过程中的沾污，生长前高温过程中表面对杂质的吸附等，都将影响外延层的表面形貌、组分均匀性及光电性质。表 15.1-3 列出了 HgTe，CdTe，ZnTe，$Cd_{1-z}Zn_zTe$ 和 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的一些性质。

CdTe 与 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 被选用为生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层的主要衬底的材料。其与 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 之间的化学相容性好，晶格常数基本匹配，单晶衬底较难获得。

表 15.1-3　HgTe，CdTe，ZnTe，$Cd_{1-z}Zn_zTe$ 和 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的一些性质

	晶体结构	晶格常数/10^{-10} m	熔点/℃	线胀系数/K^{-1}	禁带宽度/eV
HgTe	闪锌矿	6.461	673	4.0	-0.3
CdTe	闪锌矿	6.481	1 092	4.9	1.6
ZnTe	闪锌矿	6.100	1 298	8.3	2.26
$Cd_{1-z}Zn_zTe$	闪锌矿	$6.481-0.381z$		$(4.9+3.4z)\times10^{-6}$	
$Hg_{1-x}Cd_xTe$	闪锌矿	$6.461+0.020x$		$(4.0+0.9x)\times10^{-6}$	

在液相外延过程中，选择（111）面生长，生长前进行预退火处理，衬底在与生长溶液接触前用 Br 溶液原位清洗等。另外，还可在 CdTe 或 CdZnTe 衬底上先外延生长一层缓冲层，以减少其缺陷密度。Parker 等系统研究了衬底回熔、衬底夹具、衬底搅拌速率、溶液中温度梯度及生长速率对外延层表面形貌的影响。他们还发现，在正（111）方向的 CdZnTe 衬底上生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延薄膜，其表面平坦无特征；当偏角 $0.2°\leqslant\theta\leqslant1.1°$时，生长的外延层中台阶和夹杂物急剧增加；而当偏角 θ 为 1.5°时，外延层表面貌相又变好。Edwall 等发现，衬底偏离（111）方向 2°时生长的外延层表面比偏 1°的平整，同时又认为，外延层表面形貌主要还是决定于衬底的晶体质量。

1.3　分子束外延薄膜生长

1981 年，J. P. Faurie 首次利用分子束外延方法，生长出 HgCdTe 薄膜，经过此后多年的努力，HgCdTe 分子束外延生长技术日趋完善。Wu 等和 Sivananthan 等探索了在 Si 衬底上 MBE 生长的 HgCdTe 薄膜。最近 Varesi 等在 4 in（1 in = 2.54 cm）Si 衬底上用 MBE 方法先制备 ZnTe 和 CdTe 过渡层，再生长 In 掺杂的 HgCdTe 层，表面生长 CdTe 钝化层，用这一结构制备了 640×480 元红外焦平面列阵。本节简要讨论碲镉汞分子束外延生长。

1.3.1　分子束外延生长过程

分子束外延方法制备薄膜需要专门的设备。分子束外延（MBE）实验设备一般包括生长室、过渡室、进样室等三部分。进样室主要用于衬底的预除气以及样品的取放，它用一台离子泵抽真空，压强可达 133.3×10^{-10} Pa。过渡室装有四极质谱仪，用于残余气体成分的分析，在使用系统前，整个系统设备经过长时间的烘烤，需用四极质谱仪分析气体成分，确保符合生长要求，过渡室也用一台离子泵抽真空，压强可达 133.3×10^{-10} Pa。生长室是系统的核心，它的装置如图 15.1-13 所示，生长室内有束源炉、冷却系统、样品架、衬底加热装置、检测系统以及控制系统。

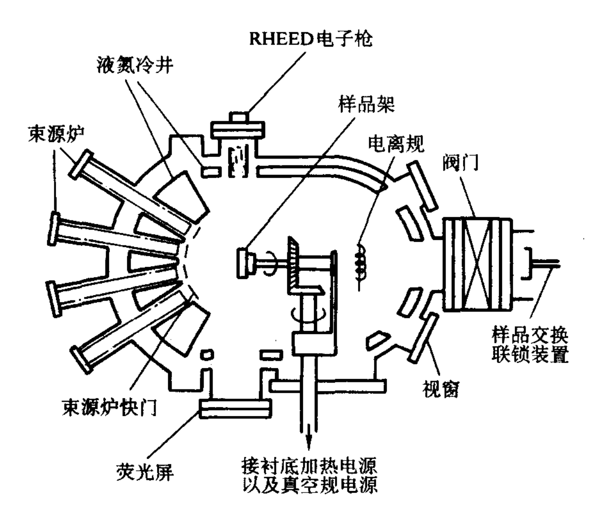


图 15.1-13　MBE 32P 生长室的装置

生长室的真空用低温泵和冷阱来维持，生长时压强保持 133.3×10^{-7} Pa 的水平，样品架的对面装有辐射测温仪用的窗口，在腔体的两侧与衬底法线方向呈 70°的位置，装有两个无应力石英窗口，用于安装椭偏仪的出光部件和测光部件。样品架具有旋转机构，其中心位置装有测温热电偶。在 MCT 生长中，Hg 源需要特殊对待，一般要安装特别设计的 Hg 源装置，可做到生长时将 Hg 源压入炉内加热，在生长结束时，将 Hg 源放回装置内。生长所用的原材料为高纯的 Hg（7N）、Te2（7N）、CdTe（7N）。超高真空环境结合高纯源材料，保障了材料杂质含量较少。

在超高真空条件下加热束源炉就产生分子束，由比例—积分—微分控制器（PID）可以精确地控制束源炉的温度。束源炉的温度决定了分子束流的强度。如果束源炉口平面法线方向与衬底法线方向一致，束流在衬底表面中心点 A 的强度为

$$I_A = 1.118\times10^{22}\frac{pA_e}{r_A^2\sqrt{MT}}$$

式中，p 为蒸气压；A_e 为束源炉口的面积；r_A 为衬底中心与束源炉口的距离；M 为相对分子质量，T 为束源炉温度。在衬底表面偏离中心的 B 点，束流强度 I_B 为

$$I_B = I_A\cos^4\theta$$

式中，θ 是从束源炉口中心到 B 点的方向与到 A 点的方向的夹角。如果束源炉口法线方向与衬底法向方向不一致，倾斜角度为 ϕ，于是在衬底中心点 A 和偏离中心点的束流强度分别为

$$I'_A = I_A\cos\phi$$

$$I'_B = I_A\frac{r_A^2}{r_B^2}\cos\theta\cos(\theta+\phi)$$

以上是理想情况，实际上束流分布还与坩埚的几何形状，如口径、锥度、液面与炉口的距离等因素有关。



MBE 生长 HgCdTe 外延层是用分开的高纯 CdTe 源、Te 源、Hg 源进行生长的，Te 源以二聚体的形式存在，它在表面上的分解决定了生长薄膜的化学配比的低温极限；CdTe 源受热按下式分解

$$CdTe(s) \longrightarrow Cd(g) + \frac{1}{2}Te_2(g) \qquad (15.1\text{-}10)$$

一般情况下其产生的束流比为 $J_{Te_2}/J_{Cd}=0.5$，并且和时间无关。HgCdTe 的组分 x 由衬底温度以及 CdTe 与 Te_2 源的束流比决定，x 一般可用下式表示

$$x = \frac{K_{CdTe}(T_m)J_{CdTe}}{2K_{Te_2}(T_m)J_{Te_2} + K_{CdTe}(T_m)J_{CdTe}} \qquad (15.1\text{-}11)$$

式中，K_{CdTe} （T_m）、K_{Te_2} （T_m）分别是 CdTe 和 Te_2 在衬底温度 T_m 时的黏附系数，考虑到生长面为 B 面（即阴离子面）和低温生长（$T_m<200℃$），一般可认为它们的黏附系数为 1；Hg 对组分的影响较小，但 Hg 源的不稳定会造成外延膜纵向组分的不均匀，会影响薄膜表面的质量，外延生长时 Hg 和 Te 的束流比控制在 110 倍左右。

MBE 生长 HgCdTe 工艺的流程按时间顺序主要可分为三个部分：衬底的处理、生长过程的控制、后道工艺。每一部分又由许多道工序组成，例如在衬底处理工艺中，包括了衬底的选片、抛光、清洗、腐蚀、装片、预除气等环节。在生长过程中主要包括对衬底高温脱氧过程、衬底温度控制、源的束流控制等；在后面工艺中包括取法、退火工艺等。这些道工序构成了一个完整的 MBE 生长过程，其中的某一道工序发生问题都会对整个生长过程带来不同程度的影响，因此，为保证生长工艺的稳定，每一道工序必须按着工艺流程标准进行。标准的工艺流程是经过大量的对比实验确定下来的，具有相对的稳定性。例如为了确定标准的衬底制备工艺，可以利用椭偏仪进行监测处理过程，得到可靠数据，再对生长出的材料表面进行显微镜观察，对照处理条件来确定衬底制备工艺。同样，对于生长中的脱氧工艺，利用 RHEED 对数十次脱氧过程的观察分析，总结出不同规格衬底脱氧温度和脱氧时间的标准控制程序，即使不用 RHEED，也可以保证脱氧的准确进行。

在分子束外延生长中，其生长过程中包括组成原子和分子的吸附，吸附分子的表面迁移和解吸，原子与衬底结合、成核和生长。原子和分子吸附能力大小可用吸附系数表示。一般地，在一定的温度范围内，温度升高，吸附系数下降。在二元化合物的 MBE 生长过程中，如 GaAs 生长过程，吸附过程主要由阴离子 As 来控制；生长速率则由阳离子 Ga 的束流决定。对于像 HgCdTe 这样的三元化合物的生长，情况复杂得多。

在 MBE 的生长中，控温过程包括控制束源炉温度以及衬底温度的过程。一般情况下，CdTe、Hg、Te 束源炉的温度分别为 500℃、100℃、390℃左右，生长 CdTe 的衬底温度为 280℃左右，生长 HgCdTe 的衬底温度为 180℃左右。束源炉的温度可以准确地控制，使束源炉发出的分子束保持稳定。然而，对衬底温度的控制却比较难，这主要因为生长过程是一个动态过程，某一时刻的辐射能量损失，并不能马上补偿，使之达到平衡。

由于 MBE 生长是一种远离平衡态的生长，其生长过程主要由分子束流和晶体表面的反应动力学控制，在衬底选定的情况下（即衬底材料、晶向及偏角），HgCdTe 的生长速率主要取决于衬底温度、极限真空及各束源的束流大小。

衬底材料可以选用 CdZnTe 或者 GaAs。衬底材料是半绝缘 2 in[●] （211）BGaAs，位错密度小于 $5\times10^4\ cm^{-2}$。衬底首先经过有机溶剂的超声清洗，去掉表面的油渍；再经过大量高纯去离子水冲洗，浓 H_2SO_4 脱水；然后用 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=5:1:1$ 溶液腐蚀 3 min，再用 HCL 腐蚀 1 min，用 In 粘在钼块上，接着在 N_2 气保护下装入进样室。衬底晶面的不同取向对长晶也有很大影响。在台阶较少的（001）上外延时，Hg 的黏附系数较小，需要大的 J_{Hg}/J_{Te_2} 比，很难获得本征 p 型 MCT 外延层；（111）面虽然台阶较多，可以提高生长速率，但由于它具有相容趋势，容易出现微孪晶；而在适当的条件下，（211）B 面不但具有高的台阶密度，生长速率快，还能抑制孪晶和微缺陷的产生，是目前 MCT 分子束外延最为理想的晶面取向。

对传入生长室的衬底进行高温脱氧，利用反射式高能电子衍射（RHEED）监测脱氧过程，脱氧温度控制的好坏直接影响外延层的晶体质量。接着生长 4～6 μm 的 CdTe 缓冲层以降低 HgCdTe 和 GaAs 的晶格失配，然后可进行 HgCdTe 的生长，在生长过程中可利用 RHEED、红外测温仪、椭偏仪对 HgCdTe 的组分进行监测。

在 MCT（211）生长过程中，通过改变生长温度和 Hg/Te 的束流比来影响化学计量比，实现 n 型或 p 型材料。通常在较低的生长温度得到的材料为 n 型导电，77 K 温度下的载流子浓度可达 $5\times10^{14}\ cm^{-3}$ 左右，也可以在生长过程中进行原位掺杂。在 p 型掺杂中，做为杂质掺杂的 As 表现出两性掺杂行为，在富 Te 的条件下生长，As 有很大的概率进入到阳离子位置处，为了克服这种情况的发生，采取了 CdTe/HgTe 超晶格结构，现在通过调制掺杂和直接掺杂两种方法已经获得 $10^{16}\sim10^{18}\ cm^{-3}$ 掺杂水平的 p 型材料。需要不断地调整生长条件使得材料的参数相对变化较小。HgCdTe 的组分是个很难控制的参数，对它的控制是通过调整 Cd 和 Te 的束流比值来完成的，使组分控制在容许的范围。在生长过程中另一较难控制的参数是衬底的温度，采用红外测温仪可以对 HgCdTe 表面温度进行监测，根据红外辐射的原理分析表面温度的变化趋势，可以很好地控制温度。

MBE 生长工艺的诸多环节中，生长过程中组分和衬底温度是两个关键的控制参数。分子束外延 MCT 的生长温度范围比较窄，大约在 10℃左右。生长温度较低的情况下，由于 Hg 的粘附系数随温度降低而增加，过量的 Hg 黏附在表面上，由此形成的微孪晶很容易在 RHEED 图像上看到，这种条件生长出的材料，其缺陷密度为 $10^6\sim10^7\ cm^{-2}$。如果生长温度较高，就会产生因缺 Hg 而形成的空洞缺陷。因此，生长温度是分子束外延 MCT 的一个重要参数，不少实验室在原有背面热电偶控温的基础上，又增加了红外辐射测温仪，使得控温能力进一步增强。对组分的控制是通过调整 CdTe 束源炉的温度实现的，这种对组分的控制只能通过测量长好材料的组分反过来调整 CdTe 束源炉的温度来实现。对于多层组分不同的异质结的生长，第一层的组分可以准确得到，其他层的组分则很难控制。为做到实时地监控 HgCdTe 生长过程中的组分，引入必要的测量手段对生长过程进行监测是非常必要的。在各种外延技术中，MBE 是唯一可以利用多种技术对生长过程进行研究和控制的薄膜生长技术。各种监测设备安装在超高真空系统上，可以对材料进行诸如表面物理学、生长动力学等方面的研究，从多个角度了解材料的各种性质。在现代多腔体的 MBE 系统上，装有许多表面分析设备，比较常见的包括：用来研究表面晶体结构的高能电子衍射（RHEED）；用来确定衬底和外延层化学成分并对结构的化学成分进行深度分析的俄歇电子谱（AES）；可对生长结构的最外原子层的化学成分进行分析，对大多数元素有较高灵敏度和质量分辨率的二次离子谱（SIMS）；研究

●英寸 = 2.54 cm，后同。

外延层的电子结构以及异质界面的能带分布情况的 X 光电子谱（XPS）和角分辨紫外光电子谱（UPS）等等。在这些分析手段中，除了 RHEED、UPS 可在材料的生长过程中同时进行测量之外，其他测量过程则是在生长停止后进行的。现在，人们又发展了一种可在材料的生长过程中同时进行测量的技术，即椭圆偏振技术，其设备可以很容易地安装在系统上，和 RHEED 一样对分子束的入射不会产生影响，利用它可以直接获得生长过程中的许多信息。

1.3.2 反射式高能电子衍射原位检测技术（RHEED）

高能电子衍射是 MBE 生长过程中一个最基本的检测手段，利用它可以对晶体生长动力学和表面结构进行研究，一是研究 RHEED 图像中衍射条纹的位置和形状，从中可以了解材料表面再构形态；二是研究观察 RHEED 图像强度振荡情况。因为在生长过程中，RHEED 图像强度和形状的变化反映了晶体生长的动力学过程，通过观察这一现象就可以对 MBE 生长机理以及动力学问题进行研究。

在 RHEED 检测材料生长过程中，人射电子的能量一般在 0 ~ 40 keV 左右，相应的电子德布罗意波长在（0.17 ~ 0.06）$\times 10^{-10}$ m 左右，远小于晶格的原子间距，当入射电子以掠角（$0° < \alpha < 5°$）入射到样品上，样品的晶格排列对它起到衍射光栅的作用，这样在一定方向上便会出现衍射花样，这便是 RHEED 图样，电子衍射强度的变化与晶格结构及方向有关。按照衍射理论，在满足 Laue 方程的方向上，电子的衍射强度出现极值，由于入射电子掠射晶体表面，其在垂直于晶体表面的方向上，动量很小，相应的能量，只有几十电子伏特，电子只能进入晶体内几个原子层的厚度，从而反映出表面附近的信息。一般利用倒格子空间的 Ewald 球可以说明 RHEED 图样，如图 15.1-14 所示。

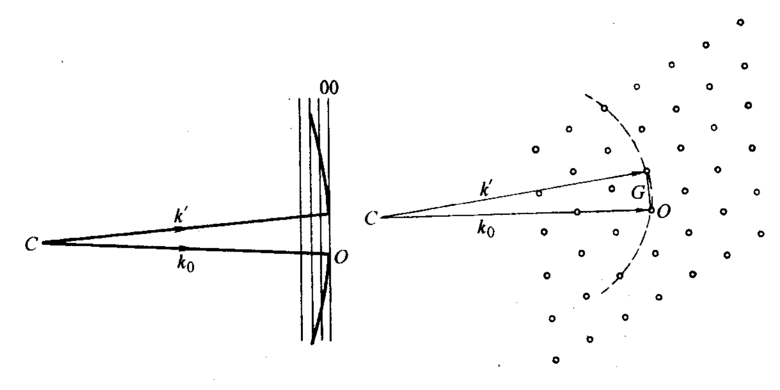


图 15.1-14 Ewald 图

K_0 为入射电子的波矢，它从 C 点指向 O 点，$[CO] = K_0 = 2\pi/\lambda$。$O$ 点是任意一个倒易点阵，以 C 点为球心，以 K_0 为半径作一个球，即 Ewald 球。这个球与倒易点阵中任何其他阵点相截，就形成一个衍射束。对于平整的表面，衍射晶格可看作是一个二维原子网格，倒空间的第三维便没有限制，在倒空间上便形成垂直于晶体表面的倒易杆，倒易杆与 E 球交点与 C 连线方向上满足 Laue 方程，因而是衍射亮斑出现的方向，由于电子的背散射很弱，其弹性散射方向主要在前进方向，因而在电子前进方向附近放上荧光屏，就能看到 RHEED 衍射图像。衍射线束的方向是 $\boldsymbol{K}' = \boldsymbol{K} + \boldsymbol{G}$，$\boldsymbol{G}$ 是倒格矢。

入射的电子能量在 5 ~ 10 keV 之间，其 Ewald 球半径 K_0 在（36 ~ 105）$\times 10^{-10}$ m，如果晶格常数取 6×10^{-10} m，倒易杆点阵间距 $2\pi/a = 1 \times 10^{-10}$ m，显然 Ewald 球半径远大于倒易杆间距，结果，在倒易杆方向上，倒易杆与 Ewald 球相交成长线，又由于晶格的热振动、入射电子非准直非单色等原因，使得倒易杆并不是绝对的线条，而是有一定直径的棒，在 Ewald 球壳的交叠部分有一定的体积，从而使 RHEED 图样呈一定亮度的条纹。

理想的倒易杆是一条真正的一维杆，如果在晶体表面的某一方向出现了偏离有序现象，则在这一方向上有序区域的平均长度要受到限制，倒易杆在这个方向上将变得模糊起来，因此，RHEED 图像还可以反映出晶格表面的缺陷，如果晶体表面结构中存在孪晶，可以想像倒空间由两套点阵组成，RHEED 图样出现双重斑点；如果晶体表面出现多晶结构，倒空间的点阵套数将非常大，RHEED 图样出现所谓的“多晶环”。可以看出生长过程中的三个阶段：①CdTe 源打开几秒钟后，GaAs（211）B 衬底的晶格点阵消失，此时 RHEED 图样为点状，呈三维生长模式，晶体表面不平整；②外延生长 10 min 后，RHEED 图样变为直线，此时晶格呈二维生长；③开始生长 HgCdTe 后，RHEED 图样拉成细直线。

1.3.3 生长温度的监控

对 HgCdTe MBE 生长的控制，完全是通过控制 Hg、CdTe、Te 源炉以及衬底的温度来实现的，这些温度的稳定性对于 MCT 的组分和晶体质量起着重要的作用，在这些温度控制中，衬底的温度是个十分关键控制的参数。王善力、何力等利用辐射原理对外延表面辐射情况以及红外辐射测温仪测得的温度进行研究，讨论衬底温度的控制问题，找到温度的变化规律，提高了控温能力。

在 HgCdTe MBE 生长过程中，温度的变化对晶体质量也会产生很大的影响，生长温度过高，使得 Hg 的黏附系数变小，大部分 Hg 原子脱附，和 Te 原子的结合概率变小，在结构中产生多余的 Te 原子，易形成多晶；生长温度过低时，表面多余的 Hg 和 Te 原子会形成另一套格子，形成孪晶结构，影响器件的性能。另外，衬底温度改变，原子的黏附系数随之改变，使得材料的化学配比必然发生变化，HgCdTe 的组分就会波动，造成材料的纵向组分不均匀。因此，HgCdTe 的衬底温度是影响材料生长的重要参数。

通常的 MBE 衬底温度的控制都是通过热电偶测得的电信号反馈到控温仪，由控温仪来控制加热丝的电压或电流，达到控温的目的。一般情况，热电偶放在样品头中心位置，它和钼块的接触方式分为旋转和非旋转两种。在旋转方式的控温中，热电偶和钼块之间留有一定的空间，保证钼块转动时，碰不到热电偶，由于钼块和热电偶不接触，因此，热电偶测得的温度与钼块的实际温度有一定的偏差。在非旋转方式的控温中，为了保证钼块和热电偶能更好地接触，常用低熔点的镓做导热物把两者联系起来，使热电偶直接和钼块相接触测量钼块的温度。尽管热电偶和钼块接触上，但测得的温度也不是衬底表面的温度。



为了真正获得衬底表面的温度，达到控制表面温度的目的，需要采用非接触式测温方法，即利用辐射测温仪来测量衬底温度，特别适用于旋转衬底的生长测温。辐射测温仪分为许多种类，有全波辐射测温仪、部分辐射测温仪、比色测温仪和热像仪等。各种测温仪测量原理存在着差别。例如，全波或部分辐射测温仪测量的辐射量分别是整个波段范围或部分波段范围的辐射量；而比色测温仪则是根据热辐射体在两个或两个以上波长的光谱辐射亮度之比与温度之间的函数关系来测量温度。现在大多数 MBE 系统，在衬底对面的腔体上，都留有一个窗口，用于安装红外辐射测温仪。

在Ⅲ-Ⅴ族 MBE 生长中，利用辐射测温仪研究了衬底温度的变化情况，许多文章涉及到如何改善辐射测温仪的准确性和可靠性。Neuhaus 讨论了如何减轻窗口污染引起的测温误差问题；Inoue 利用多波段技术来自动测量和调整辐射量的变化等。在 HgCdTe MBE 的生长中，利用辐射仪测温遇到的问题与Ⅲ-Ⅴ族 MBE 生长测温遇到的问题类似，同样存在窗口污染、辐射仪可靠性、表面辐射量变化等问题，其解决的方法与Ⅲ-Ⅴ族 MBE 生长处理的方法相似。由于红外辐射信号与材料种类、结构参数有十分复杂的相关关系，王善力等人利用计算机模拟的方法对此进行了研究分析，并对外延层温度测量进行了深入研究。

如果在物体表面存在覆盖层，相当于在衬底上存在外延层，其辐射情况较为复杂。假定外延层的表面温度为 T_s，厚度为 d，其对某一波长的辐射的透过率，反射率，吸收率分别为 $T(d,\lambda,T_s)$，$R(d,\lambda,T_s)$，$A(d,\lambda,T_s)$。它发出的辐射出度和其表面发射率 ε_m 有关，假设不考虑表面状况对 ε_m 的影响，表面发射率可看成是波长和温度的函数，$\varepsilon_m=\varepsilon_m(\lambda,T_s)$。自身的辐射出度为 $M_{LPE}(\lambda,T_{LPE})$。除了外延层自身的辐射以外，衬底的辐射也将穿过外延层向外辐射。如果衬底的温度为 T_{sb}，它的辐射 $M_{sb}(T_{sb},\lambda)$ 照到该外延层上，那么，透过外延层后的辐射强度为 $M'_{sb}(d,\lambda,T_{LPE},T_{sb})$。对于全波段的辐射强度，可以在（0，∞）区间对波长积分。如果在外延层表面的法线方向，有一全波段辐射测温仪，这时测得的辐射量应为外延层自身辐射和衬底透过辐射之和。再除以 σT_s^4，即得到外延层表面的相对全波段表观发射率 $E(d,T_s,T)$

$$E(d,T_{LPE},T_{sb})=\frac{M_{LPE}(\lambda,T_{LPE})+M'_{sb}(d,\lambda,T_{LPE},T_{sb})}{\sigma T_{LPE}^4} \tag{15.1-12}$$

更全面的还要考虑在外延生长的时候，束源炉的辐射会照到样品的表面，这部分辐射同样会被样品透射、反射和吸收，要进行全面计算。如果有 N 个束源炉辐射的作用，应该对它们求和。这时辐射测温仪测得的辐射量要包括更多的项。

下面分析一下在 GaAs 衬底上生长 CdTe 过渡层再生长 HgCdTe 的情况下，样品表面辐射量的变化情况。当 GaAs 衬底被控制在某一温度时，表面辐射量保持不变。进行 CdTe 外延后，表面辐射量将会发生变化，这是因为比辐射率发生了变化。从 CdTe 表面辐射出的辐射量应该是 GaAs 辐射量的透过部分加上 CdTe 自身发射部分。当 CdTe 过渡层生长完毕以后，在生长 MCT 之前，整个衬底部分处于动态平衡，表面向外辐射的能量是个常量。然后开始 MCT 的生长，在生长一定厚度的 MCT 后，这个辐射量将包括 MCT 层的自发发射以及 CdTe/GaAs 辐射量的透过部分。

图 15.1-15 是王善力、何力等人在 MBE 生长 HgCdTe 过程中测量到的表面相对辐射率随时间的变化。

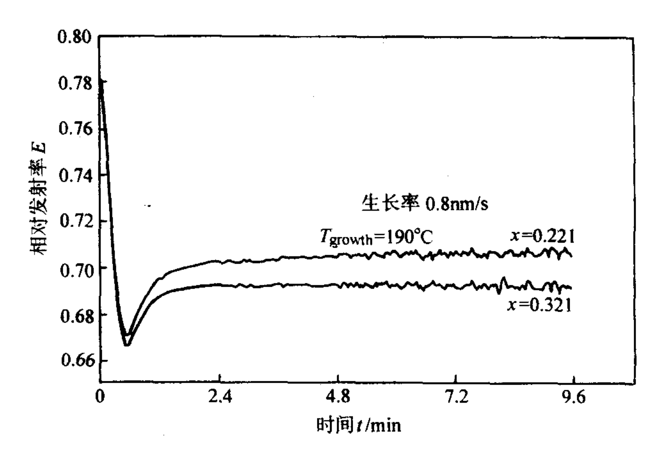


图 15.1-15 MBE 生长的 HgCdTe 过程中表面相对辐射率随时间的变化

上面讨论了 HgCdTe 表面在整个波段范围辐射出的总辐射量变化情况，如果采用某一波段的测温仪，则要具体计算该波段中材料本身的吸收系数以及对来自衬底的辐射的透过情况。考察这些情况以后，王善力、何力等获得生长不同组分 HgCdTe 时，测温仪信号读数与生长时间（或生长厚度）的关系，图 15.1-16 是生长 $x=0.213$ 材料，在不同生长温度下，测温仪读数与生长厚度的关系，于是反过来这一曲线图就可以从测温仪读数知道表面温度，用于温度控制。

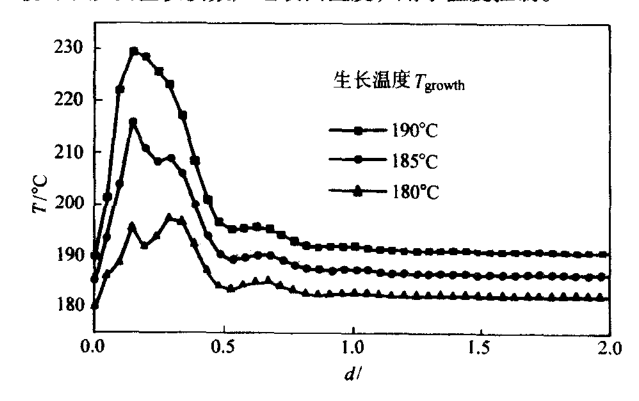


图 15.1-16 在不同生长温度下，对应于不同 HgCdTe（$x=0.213$）生长温度的红外测温仪读数信号随生长厚度变化的理论模拟结果

在 MBE 的生长中，控温过程就是控制束源炉温度以及衬底温度的过程。一般情况下，CdTe、Hg、Te 束源炉的温度分别为 500℃、100℃、390℃左右，生长 CdTe 的衬底温度为 280℃左右，生长 HgCdTe 的衬底温度为 180℃左右。束源炉的温度可以准确地控制，使束源炉发出的分子束保持稳定。然而，对衬底温度的控制却比较难，这主要因为生长过程是一个动态过程，某一时刻的辐射能量损失，并不能马上补偿，使之达到平衡。采用红外测温仪方法，从读数变化可以知道表面温度的变化，从而可以反馈给温控系统给予调整。

当然，在实际生长过程中，衬底温度的变化受到多方面的影响，衬底的大小、钼块的状况、束源炉的温度等，使得衬底温度的变化复杂起来，为了控制好衬底温度的变化，就需要把这些因素考虑进去。

在实际生长中，衬底表面还会受到束源炉辐射的作用。处于不同温度的束源炉辐射出的辐射量到达衬底表面，必然对衬底起到加热作用。特别是在 HgCdTe 生长的时候，CdTe 束源炉的温度在 500℃左右，而衬底的温度只有 180℃左右，CdTe 炉的辐射会使测温仪测得的温度提高。在用辐射测温仪测温时，束源炉辐射的能量会经过衬底的散射作用被测温

仪探测到，这一反射温度信号在测温中以不变的数值重复出现，可以很容易区别出来。

由于 HgCdTe 材料的生长温度范围很窄，温度偏高或偏低对晶体质量有着很大的影响，正确地理解生长过程中材料表面温度的变化规律与红外辐射信号的关系，为实际准确地控制材料生长温度提供了必要的理论依据，有效地提高了材料生长的控制能力。

1.3.4 组分控制

HgCdTe 材料的禁带宽度覆盖了整个红外波段，人们通过调整组分 Cd 的百分比组分，使 HgCdTe 的禁带宽度落到需要的波段，为此需要特定组分的 HgCdTe 材料来制备器件。然而，在 HgCdTe 分子束外延技术中，所用源材料的蒸气压较高，衬底表面的实际温度变化较大，各原子或分子的吸附系数存在着差异，使组分的精确控制很难做到，为获得生长过程中材料组分的变化情况，目前最好的方法是利用椭偏仪对生长过程进行实时（in-situ）监测。在实时监测过程中，获得了生长温度下的 HgCdTe 的光学常数以及材料的纵向组分分布情况。

利用椭偏测量技术研究样品表面都是在表面相对稳定的条件下进行的，即所谓的 ex-situ 方式。例如，S.A.Alerovitz 等对 GaAs 上溅射 Si_3N_4 的表面研究，利用变角度光谱椭偏仪对 GaAs-AlGaAs 多层结构的研究以及 K.G.Merkel 对 GaAs/AlGaAs 超晶格的研究，D.E.Aspnes 等利用光谱椭偏仪对 HgCdTe 的光学常数以及不同处理方法得到的表面氧化层的研究等。

最近，人们发展了用于实时（in-situ）监测表面动态变化的椭偏仪，可对表面腐蚀过程、生长过程等进行监测。可用于Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅵ族 HgCdTe 的 MBE 生长。G.N.Maracas 通过 250～1 000 nm 多波段光谱椭偏仪对 GaAs 的生长过程进行了完整的监测，椭偏参数 ψ、Δ 清楚地显示出各个阶段的变化情况，利用光学常数和温度的关系，确定了生长温度；利用干涉振荡峰拟合得到的生长速率与 RHEED 振荡峰得到的生长速率相差 10%，这种方法的优点是不论生长方式是层状还是岛状生长都可以测量，并可以在衬底旋转下进行。

利用椭偏仪对 HgCdTe 生长过程的研究需要有生长温度下 HgCdTe 的光学常数标准的数据库。王善力、何力等人对部分组分的 HgCdTe 的光学常数进行了研究，并用于对 HgCdTe 生长过程的实时监测。先在 GaAs（211）B 衬底上生长 3～4 μm 左右的 CdTe 缓冲层，然后在 183℃左右生长 3 μm 左右的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$，生长速率约为 2.5～3 μm/h。在对 MBE 生长 HgCdTe 过程进行测量时，首先调整好光路，使光斑正好全部落在样品上。然后，校准椭偏仪得到起偏器、检偏器起始角度等值，在生长 HgCdTe 的过程中，进行实时采集数据。对样品进行 ex-situ 测试，则在椭偏仪测试台上进行。

在椭圆偏振技术中，偏振光的状态参数 ρ 是反射系数 p 分量与 s 分量的比值，$\rho = r_p/r_s$。通过菲涅耳公式，这一比例和材料的光学常数以及结构参数联系在一起，一束入射光照在 HgCdTe/CdTe/GaAs 层状结构上，经过界面的作用，部分反射回入射介质中，另一部分则透射过样品。这两部分的光可以分解成许多反射或透射的光线，以反射光为例，经过多次作用后的各个反射光的电场强度，反射光的 p 分量和 s 分量都可以求出，于是

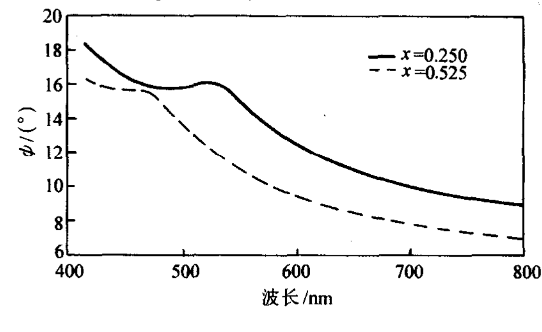
$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left|\frac{r_p}{r_s}\right| \exp(i\delta_p - i\delta_s) = \tan\psi \exp(i\Delta) \tag{15.1-13}$$

就可以获得计算的 ψ 和 Δ 值，这里 ψ 和 Δ 为椭偏参数。对于多层结构的情况，也可以类似地计算出 ψ 和 Δ 值。

在分析实验测得的椭偏数据时，事先需要建立样品的一个结构模型，将所用材料合理地组合起来，按照上面提到的方法计算出这样结构下的 ψ 和 Δ 的理论值，然后与实际测得的 ψ 和 Δ 值进行拟合比较，选择适当的拟合精度，通过改变结构模型（即改变光学常数和膜层的厚度），使得计算与测量得到的 ψ 和 Δ 值符合很好，满足一定的精度，从而得到准确的材料结构模型。拟合实验和理论结果时，一般采用求标准偏差的方法，使得标准偏差最小。

HgCdTe 的组分对于椭偏参数 ψ 和 Δ 的灵敏度是一个重要问题。在计算 ψ 和 Δ 值时，要考虑样品结构组成。对多层结构，各层材料的光学常数和膜层的厚度都会对 ψ 和 Δ 值产生不同的影响，改变其中的某一参数，就会使 ψ 和 Δ 值发生变化。在数据拟合分析中，未知的参数越多，相关的组合方式也越多，分析起来较为困难。对于像 HgCdTe 生长过程中的简单情况，样品只是一种材料，影响 ψ 和 Δ 值的只有一两个参数。

在 MBE 生长 HgCdTe 的过程中，薄膜的外延是在超高真空中进行的，其表面不会存在被氧化的问题，表面可认为是 HgCdTe 层；另外，在可见光波段范围，HgCdTe 的吸收系数很大（在 $10^5\ cm^{-1}$ 左右），其透射深度只有几百埃左右，对于生长一定厚度的 HgCdTe 来讲，反射的偏振光主要来自最上面的 HgCdTe 层，衬底的影响可以不考虑，计算模型可以只有 HgCdTe 一层材料。由于 HgCdTe 的光学常数与组分有一定的关系，光学常数对 ψ 和 Δ 的影响可转换成组分对 ψ 和 Δ 的影响。组分不同的 HgCdTe 材料，椭偏仪测得的 ψ 和 Δ 值会有差别。图 15.1-17 是偏振光以 70°入射角入射，组分为 0.25 和 0.525 的 HgCdTe 的 ψ 和 Δ 值。



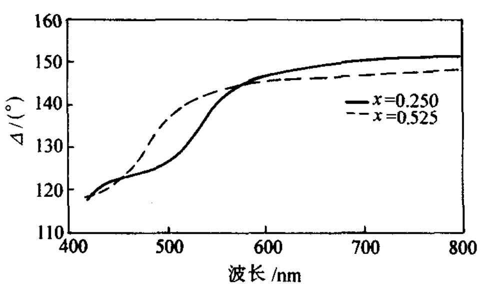


图 15.1-17 组分为 0.25 和 0.525 的 HgCdTe 的 ψ 和 Δ 值

对 $x=0.25$ 的样品，若它的组分改变 0.005 的话，ψ 和 Δ 产生的最大变化分别为 0.1°和 0.3°，如图 15.1-18 所示。然而，对于组分为 0.525 的 HgCdTe 样品，组分改变 0.005，ψ 和 Δ 产生的最大变化分别为 0.06°和 0.25°。可见组分改变对椭偏参数有较敏感的影响。组分变化对椭偏参数有明显影响。组分确定在不同温度下椭偏参数也是不同的，例如对于组分 $x=0.20$ 的 HgCdTe 材料，室温下 T_r 和高温下 T_g 的光学常数存在明显的差别（图 15.1-19）。因此在计算中需要采用生长温度下（180℃）的光学常数。同时还要知道在生长温度下 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的 E_1 临界点与组分 x 的关系。于是通过生长温度下 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 光学常数库的数据，计算椭偏参数，并拟合实测的椭偏光谱，就可以得到组分 x 值。这一过程是实时进行，因此可以实现对 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 分子束外延过程中组分的实时监控。

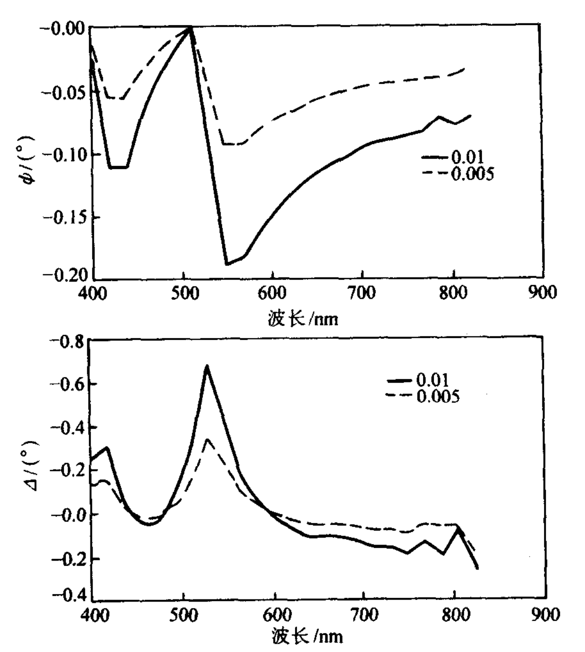


图 15.1-18　组分 $x=0.25$ 改变 0.01 和 0.005 时，ψ 和 Δ 变化情况

图 15.1-19　组分 $x=0.20$ 的 HgCdTe 材料，室温下和高温下的光学常数

1.4　晶体完整性

1.4.1　X 射线双晶衍射

X 射线双晶衍射是研究材料晶体质量的重要手段之一。材料的双晶摇摆曲线（DCRC）的半峰宽（FWHM）是衡量其晶体质量的重要参数。Darwin 给出了完整晶体全反射范围在理论上单晶反射曲线半峰宽 W 的计算公式为

$$W = \frac{2\lambda^2}{\pi V \sin 2\theta_B} |F_{hkl}| |C| \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)\left(\frac{\gamma_0}{|\gamma_{hkl}|}\right)^{1/2} \tag{15.1-14}$$

式中，V 是晶胞体积；λ 为所用 X-射线波长；F_{hkl} 为反射晶面（hkl）的结构振幅；C 是偏振因子；θ_B 为布喇格角；e、m、c 均是物理常数；$\left(\frac{\gamma_0}{|\gamma_{hkl}|}\right)^{1/2}$ 是非对称反射的校正因子。对特定的入射 X-射线波长和特定的衍射晶面，F_{hkl} 直接决定着 FWHM 值。实际晶体中存在的各种类型的结构缺陷，将使 F_{hkl} 有不同程度的增大，因而其 FWHM 值均比完整晶体的大。

$Cd_{1-y}Zn_yTe$ 和 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 都具有闪锌矿晶体结构，它们是由两套面心立方晶格沿立方对角线位移 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$（a 为晶格常数）相互穿插而构成。

原胞的几何结构因子为

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)} \tag{15.1-15}$$

式中，（hkl）为晶面指数；u_j、v_j、w_j 代表原胞中第 j 个离子的坐标，f_j 为第 j 个离子的散射因子。

因此，有

$$F_{hkl} = F_A + F_B e^{\pi i \frac{h+k+l}{2}} \tag{15.1-16}$$

式中

$$F_A = [1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}] f_A \tag{15.1-17}$$

是阳离子 A 面心点阵结构因子，f_A 为阳离子 A 的散射因子

$$F_B = [1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}] f_B \tag{15.1-18}$$

是阴离子 B 面心点阵结构因子，f_B 为阴离子 B 的散射因子。

当（hkl）全为奇数时

$$F_{hkl} = 4(f_A \pm i f_B) \tag{15.1-19}$$

对 $Hg_{0.80}Cd_{0.20}Te$，有

$$f_A = 0.80 f_{Hg} + 0.20 f_{Cd} \tag{15.1-20}$$

$$f_B = f_{Te} \tag{15.1-21}$$

对 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$，有

$$f_A = 0.96 f_{Cd} + 0.04 f_{Zn} \tag{15.1-22}$$

根据表 15.1-4 列出的有关数值，得到（333）面的 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 和 $Hg_{0.80}Cd_{0.20}Te$ 单晶反射峰的理论计算半峰宽分别为

$$W_{CZT} = 5.7'' \tag{15.1-23}$$

$$W_{MCT} = 7.6'' \tag{15.1-24}$$

在实际工作中，X 射线先经第一晶体衍射，其半峰宽为 W_1，待测晶体作为第二晶体则最后测得的双晶摇摆曲线半峰宽应为

$$W = \sqrt{W_1^2 + W_2^2} \tag{15.1-25}$$

给出。因此，以某一种双晶衍射仪为例，考虑到第一晶体 GaAs（400）面的实测半峰宽为 14″，完整的 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 和 $Hg_{0.80}Cd_{0.20}Te$ 晶体的双晶摇摆曲线半峰宽应分别为

$$W_{cal-CZT} = 15'' \tag{15.1-26}$$

$$W_{cal-MCT} = 16'' \tag{15.1-27}$$

表 15.1-4　$Cd_{0.96}Zn_{0.04}T$ 和 $Hg_{0.80}Cd_{0.20}Te$（333）衍射面的计算数据

$CuK\alpha_1$ 波长 λ	1.5405×10^{-10} m	校正因子 $\left(\frac{\gamma_0}{|\gamma_{hkl}|}\right)^{1/2}$	1
e^2/mc^2	2.82×10^{-15} m	f_{Te}31.67	
$2\theta_B$	76.49°	f_{Cd}28.85	
晶格常数 a（MCT）	6.4650×10^{-10} m	f_{Hg}52.05	
晶格常数 a（CZT）	6.4658×10^{-10} m	f_{Zn}16.60	
偏振因子 C	1		

从双晶衍射曲线可以判断晶体得完整性。图 15.1-20 是（111）面 CdTe 晶片的双晶摇摆曲线，$\phi=0$ 时，摇摆曲线基本对称，FWHM = 27″；$\phi=\frac{\pi}{2}$ 时，摇摆曲线展宽，FWHM ≈ 104″，甚至出现多重峰，表明晶片表面存在小角晶界亚结构。亚晶界两侧的晶体存在着一定的位向差，通常位向差不大于 15°。亚晶界是由位错构成的。亚晶界的形成主要是生长界面未能保持为平面，而发生胞状界面生长，胞晶间的结合处由于杂质原子的聚集形成亚晶界。可以采用逐点测量双晶衍射的方法，获得样品不同点的双晶摇摆曲线，从而用来判断样品上不同点的晶格完整性的情况。

● 1″（弧秒）=（π/648 000）rad。

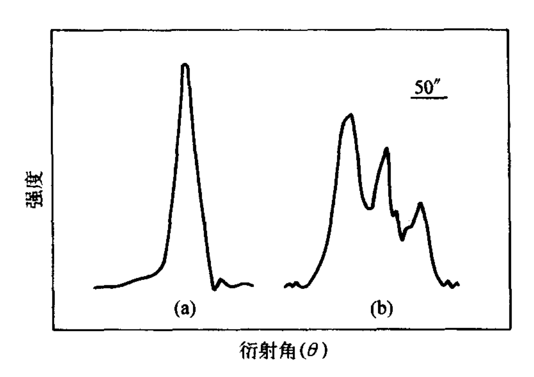


图 15.1-20　(111) 面 CdTe 衬底的双晶摇摆曲线

(a) $\phi=0$，FWHM = 27″；(b) $\phi=\frac{\pi}{2}$，FWMH≈104″

例如在外延生长前，必须对衬底的晶体质量进行检测。图 15.1-21 是对 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 衬底 (111) 面逐点进行双晶衍射的结果。由图可见 FWHM 值分布在 16″～24″之间。当样品旋转$\frac{\pi}{2}$时，摇摆曲线没有明显的变化，且摇摆曲线基本对称，没有多峰出现，说明 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 衬底晶体结构均匀。

对于 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延薄膜可以同样进行逐点双晶衍射测量。图 15.1-22 为在图 15.1-26 衬底上生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延层的双晶摇摆曲线分布图 15.1-26。由图可知，FWHM 值在 26″～47″，外延层边缘的摇摆曲线比中央部分的宽。这是因为，在液相外延生长过程中，当衬底在溶液中旋转时，衬底的石英夹子相当于障碍物，使衬底边缘出现湍流，造成衬底的不同部位，即中央与边缘之间，有不同的过饱和度，影响了外延层生长的晶体质量。同时，摇摆曲线具有较高的对称性，没有多峰出现。说明了垂直浸渍液相外延生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜的结构均匀，晶体质量好。

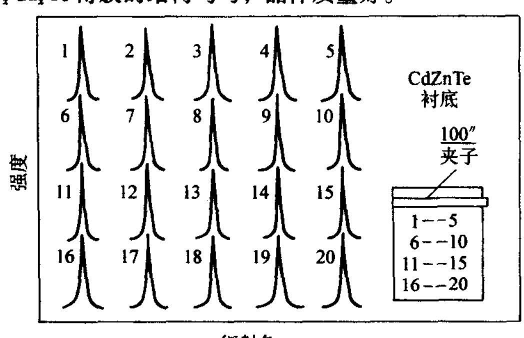


图 15.1-21　$Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 衬底的 (111) 面 X 射线双晶摇摆曲线分布图，FWHM：16″～24″

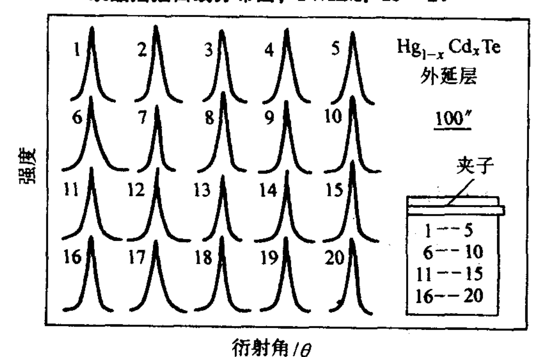


图 15.1-22　$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延表面层的 X 射线双晶摇摆曲线分布图，FWHM：26″～47″

样品的 FWHM 值与该表面上的腐蚀坑密度的 EPD 值有关。对具有不同摇摆曲线半峰宽的 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$，进行腐蚀坑密度 (EPD) 观察，并至少取 5 个不同区域分别计数、平均，得到它们之间的关系，如图 15.1-23 所示。结果显示，FWHM 值在 20″～60″范围内的 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 晶片，其腐蚀坑密度数量级为 $(0.4\sim4)\times10^5\ cm^{-2}$。于是，CdZnTe 通过 FWHM 值的测量，也可以估算 EPD 值。

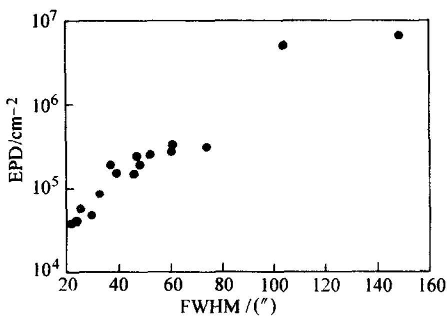


图 15.1-23　$Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 双晶摇摆曲线半峰宽与腐蚀坑密度的关系

从双晶衍射曲线的半峰宽度可以对 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层的位错密度进行估算。由于衬底与外延层的热膨胀系数不匹配及其组分不同，造成衬底和外延层点阵失配，考虑到 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层厚度远小于衬底厚度，作为近似，所有的这些失配均在外延层中引入应力。当应力超过晶体临界切应力时，晶格以其原子排列错位而生成位错，应力弛豫。外延层的晶格常数取决于其组分和热膨胀系数。生长时，失配应力将随着外延层和衬底之间的温度和组分的不同而变化。晶格失配度为

$$f=\left|\frac{a_0-a}{a_0}\right| \tag{15.1-28}$$

式中，a_0、a 分别是 $Cd_{1-y}Zn_yTe$、$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层的晶格常数。对 HgTe，其线系数是 $4.0\times10^{-6}\ K^{-1}$；对 CdTe，为 $4.9\times10^{-6}\ K^{-1}$；而 ZnTe 的线胀系数是 $8.3\times10^{-6}\ K^{-1}$。假设线胀系数是随组分线性变化的，则 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 和 $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 的线系数 (K^{-1}) 可分别表示为

$$\alpha(x)=4.0\times10^{-6}+9.0\times10^{-7}x \tag{15.1-29}$$

和

$$\alpha(y)=4.9\times10^{-6}+3.4\times10^{-6}y \tag{15.1-30}$$

在外延层生长过程中，高位错都将集中在外延厚度约小于 1 μm 的薄层内。这些位错网并不能完全调节衬底和外延层之间的失配，弹性应力存在于约 2 μm 的薄膜层中。当外延层厚度达到某一值时，位错及应力才基本消除。Matthews 给出了外延层应力弛豫的临界厚度

$$h_c=\frac{b(1-\nu\cos^2\beta)}{8\pi f(1+\nu)\sin\beta\cos\zeta}\ln\left(\frac{\alpha h_c}{b}\right) \tag{15.1-31}$$

式中，b 为伯格斯矢量；ν 为泊松比；β 为伯格斯矢量与位错线之间的夹角；ζ 为生长界面与位错滑移面之间的夹角；α 是和位错形成能有关的因子。

由于 HgCdTe 晶体属闪锌矿结构，其滑移系是 {111}〈111〉。这种滑移系中起主导作用的位错是所谓的 60°位错，即位错线沿〈110〉方向，伯格斯矢量为〈101〉，$\beta=60°$；而 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层是生长在 (111) 面 CdTe-基衬底上，则 $\zeta=0°$。因此，式 (15.1-32) 可写为

$$h_c=\frac{b(1-0.25\nu)}{6.93\pi f(1+\nu)}\ln\left(\frac{\alpha h_c}{b}\right) \tag{15.1-32}$$

对 60°位错，伯格斯矢量为 $b=\frac{a}{\sqrt{2}}$，典型的 α 值为 4，从已知的 CdTe 和 HgTe 弹性常数，可取 HgCdTe 材料的泊松比 ν 为 0.32。对 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层，临界厚度一般小于 0.8 μm，而实际生长的外延层厚度达到 10 μm 以上。



一般说来，晶体中的应力、晶格弯曲、位错等结构缺陷，都将影响摇摆曲线的半峰宽。作为近似，它们对摇摆曲线的贡献是高斯分布的，则 FHWM 值（W_m）可以表示为

$$W_m^2 = w_s^2 + w_b^2 + w_d^2 \qquad (15.1\text{-}33)$$

式中，w_s、w_b、w_d 分别是应力、晶格弯曲、位错对摇摆曲线半峰宽的贡献。由于外延层的横向组分均匀（$\Delta x \leqslant 0.002$），组分不均匀引起的外延层晶格常数变化对半峰宽的贡献可忽略。另外，外延层的厚度远大于其应力弛豫的临界厚度，残余应力近似为零。同时，外延生长时，因衬底与外延层的热膨胀系数不匹配及其组分不同，造成外延层晶格弯曲，也由于 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层厚度远小于衬底厚度，作为近似，忽略外延层中晶格弯曲的存在；并且没有明显的证据表明外延层中晶格弯曲的存在。因此，可假设对 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层摇摆曲线半峰宽的影响主要来自于位错，位错密度为

$$\rho = W_m^2/4.35b^2 \qquad (15.1\text{-}34)$$

式中，b 是伯格斯矢量。对 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 晶体，$b = a/\sqrt{2}$，a 是晶格常数。由式（15.1-34），得到 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延薄膜表面层的位错密度分布（表 15.1-5）。$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延薄膜表面层的平均位错密度为 $3.57 \times 10^6\ cm^{-2}$。

表 15.1-5 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延表面层不同点的位错密度计算值

位置点	FWHM /(″)	位错密度 /$10^6\ cm^{-2}$	位置点	FWHM /(″)	位错密度 /$10^6\ cm^{-2}$
1	43.3	4.85	11	34.7	3.11
2	43.3	4.85	12	26.0	1.75
3	43.3	4.85	13	27.7	1.98
4	46.8	5.66	14	27.7	1.98
5	45.5	5.35	15	35.5	3.26
6	34.7	3.11	16	40.7	4.28
7	32.1	2.66	17	36.4	3.43
8	30.3	2.37	18	34.7	3.11
9	33.9	2.97	19	39.0	3.93
10	39.0	3.93	20	39.0	3.93

进一步分析可以获得在界面附近位错密度的情况。图 15.1-24 是 FWHM 值与 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层厚度的关系。对应于一定厚度的外延层，FWHM 值至少是三个不同点的测量平均值。结果显示，随着外延层的减薄，FWHM 值增加。当外延层减薄到一定厚度（约 1 μm），在摇摆曲线上也能观察到来自衬底的衍射峰。由图 15.1-24 可知，$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延薄膜表面层的晶体质量高于界面层（小于 2 μm）；当外延层厚度大于 4 μm 时，FWHM 变化不大，在 40″左右。说明外延层纵向结构均匀性较好。由式（15.1-22）可估算界面层的位错密度约为 $2.42 \times 10^7\ cm^{-2}$，即界面层的位错密度大于外延层的位错密度（$3.57 \times 10^6\ cm^{-2}$）。这是因为在生长中，由于互扩散引起界面层组分不均匀所致，如图 15.1-24 所示，EDX

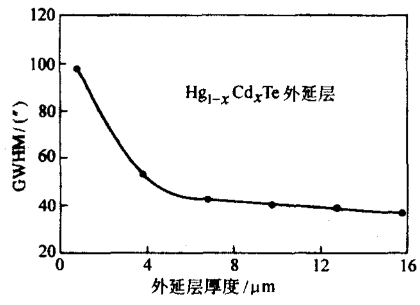


图 15.1-24 FWHM 值与 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延层厚度的关系

测量 $Hg_{1-x}Cd_xTe/CdZnTe$ 界面附近的组分分布，证明了这一点。Wood 及其合作者用透射电镜分析 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te/CdTe$ 界面位错为 $3 \times 10^8\ cm^{-2}$。Bernardi 及其合作者研究了 $Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te/CdTe$ 界面的晶体质量，发现随着外延层厚度减薄，其 FWHM 值达到 150″～170″。前面所得到的界面层位错密度较小。主要原因是，$Hg_{1-x}Cd_xTe/CdZnTe$ 系统的失配位错小于 $Hg_{1-x}Cd_xTe/CdTe$ 系统的失配位错。

若 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层与衬底接触处，其组分 $x = 0.2$，在生长温度为 500℃时，由式（15.1-29）得，$Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te/Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 系统的失配度等于 5.4×10^{-4}，小于 $Hg_{1-x}Cd_xTe/CdTe$ 系统的失配度（2.8×10^{-3}）。若这些失配（$f = 5.4 \times 10^{-4}$），全部形成失配位错，在生长界面每隔 1 852 个原子，就有一个位错。另外，界面处的位错至少还有一部分来自于衬底，和界面处的沉淀相所引起。值得指出的是，$Hg_{1-x}Cd_xTe/CdZnTe$ 界面层的晶体质量决定了 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延薄膜表面层的晶体质量。

由以上分析可以看出，用 X-射线双晶摇摆曲线和光谱分析技术，可以获得 CdTe-基衬底材料和 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延薄膜的组分与结构均匀性。$Cd_{1-y}Zn_yTe$ 衬底和 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延薄膜的横向组分均匀性好（Δy、$\Delta x \leqslant 0.002$）；$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层的过渡区（界面层）较窄（2 < μm），从过渡区到表面组分变化不大，其纵向均匀性好（图 15.1-25）。在结构均匀性好、晶体质量高的 CdZnTe 衬底上，用垂直浸渍液相外延方法生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜，其横向结构均匀性和晶体质量令人满意，FWHM 平均值可达到 35″左右；在外延薄膜的界面层附近，FWHM 值可高达 100″，但当外延层厚度大于 4 μm 时，随着厚度再增大，FWHM 值基本不变，约为 40″，即纵向结构均匀性亦较好。找出了 CdZnTe 衬底的腐蚀坑位错密度与其 X-射线双晶摇摆曲线半峰宽的相关关系，有助于方便 CdZnTe 衬底晶体质量的检验。同时，$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延薄膜表面层的位错密度，亦可通过双晶摇摆曲线的半峰宽估算得到，避免了破坏性测量。

X 射线双晶摇摆曲线可以用来研究工艺过程对晶体完整性的影响，作为一个例子，图 15.1-26 是某一 CdZnTe 晶片退

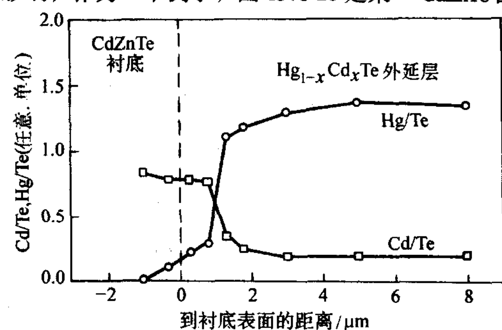


图 15.1-25 $Hg_{1-x}Cd_xTe/CdZnTe$ 界面附近，Cd/Te 和 Hg/Te 的纵向分布曲线

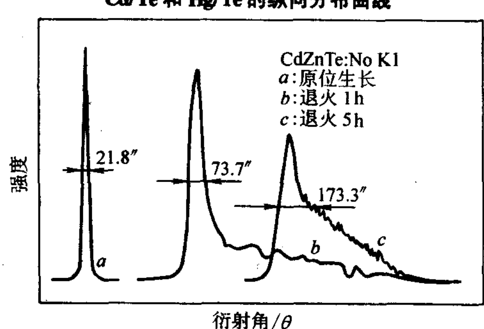


图 15.1-26 CdZnTe 样品退火前后的 X-射线双晶摇摆曲线

火前后的典型的双晶摇摆曲线。其中退火样品表面未作任何处理。从图中可见，退火前，摇摆曲线基本对称；退火 1 h，

摇摆曲线失去了其对称性，在右边出现一个坡度，随着退火时间增长，坡度变陡。测量结果可供调整工艺参考。

1.4.2 形貌相

HgCdTe外延薄膜的表面形貌相与与衬底质量、生长工艺有一定的关系。观测形貌有多种方法，如X射线形貌相（XRT）、透射电子显微镜（TEM）、扫描电子显微镜（SEM）、金相显微镜，结合X射线能谱分析（EDX）等等。

X射线形貌术有不同的形式，它们各有其特点和适用范围。扫描反射形貌术是一种有用的方法，可以研究衬底表面形貌对$Hg_{1-x}Cd_xTe$液相外延薄膜的影响。先看一下扫描反射形貌术基本原理。考虑一个完整晶体使波长为λ的一束单色的X射线在组间距为d的点阵平面上产生衍射，在与入射光束成$2\theta_B$角的位置上，有一束很强的衍射线，可应用布拉格关系式

$$3d\sin\theta_B = n\lambda \tag{15.1-35}$$

式中，n为衍射级数。显然，若点阵间距或点阵平面取向出现局部变化时（譬如在一个位错周围），完整区和畸变区就不再同时满足布喇格关系式。因此，对应于这两个区域，在强度上存在差异，这个差异也就是缺陷的象。

扫描反射形貌术的特点是只能获得表面层的形貌相。忽略晶体内部缺陷影响的特点使其在研究表面形貌和外延层时显得特别有利。对成像有贡献的晶体深度取决于样品的吸收，反射面及其不对称性和X射线波长。通过控制实验条件可使该深度在1~15 μm之间变化。

$Hg_{1-x}Cd_xTe$液相外延薄膜的表面形貌取决于衬底取向、生长温度、生长速率及成核方式。典型的$Hg_{1-x}Cd_xTe$液相外延层的表面形貌。首先是“台阶”，有“台阶”、“夹杂”、“晶界”和“表面凹坑”等。典型的$Hg_{1-x}Cd_xTe$液相外延薄膜表面貌相，可以清楚地看到表面特有的台阶波纹。这种表面呈阶梯式，由一系列约略平行并具有周期的阶面组成，阶面均为显微小平面，具有与衬底（111）相近的单一取向，相邻阶面之间交替着有一个小的突起，梯面宽度约为20 μm，而突起高度在0.1~1.0 μm之间。表面与衬底平面的夹角在一维或二维空间内连续变化。造成这个事实的原因，可能是台阶提供一种有规则的界面扰动阵列，界面扰动决定了波纹的方向，使外延生长是一个在（111）小平面上二维成核，横向扩散的过程；也可能是由于各向异性表面动力学所致。

其次是“夹杂”。在原生$Hg_{1-x}Cd_xTe$外延层表面会发现黑色夹杂物。从它的SEM貌相和EDX能谱图可知，夹杂的直径约10~20 μm，Te是主要成分，Hg只占很小的比例，而不含Cd。可见这是一种Te夹杂物。因为在Hg-Cd-Te相图的Te角存在HgCdTe-Te两相共存区，这样从富Te溶液中液相外延生长HgCdTe时很容易出现Te夹杂现象。而原生$Hg_{1-x}Cd_xTe$液相外延样品必须在Hg气氛中退火处理变成弱p型或n型，才能用于器件制备。对退火的$Hg_{1-x}Cd_xTe$样品在电镜下观察发现，其黑色夹杂物大大减少。因为退火时Hg原子将向HgCdTe合金中扩散，使合金进入单相区，这样薄膜中存在的Te夹杂将被溶解掉。

还有是“晶界”。衬底如果存在多晶、孪晶等缺陷，在LPE生长过程中会延伸到外延层，使外延薄膜的晶体结构不完整，从而影响器件制备。如果用以生长的CdTe衬底有部分是多晶，则导致外延薄膜中也出现多晶区域。单晶与多晶晶界两边的生长波纹明显不同，多晶区域的外延层晶粒排列很不规则，其表面形貌及光学透射比均很差。

对于垂直浸渍液相外延的HgCdTe来说，衬底玷污会引起表面凹坑。液相外延生长前都有一个高温过程，以使生长母液均匀化。由于熔源阶段的温度高，时间长，Hg、Te的蒸气压又较大，经历了高温熔源过程后，其表面变粗糙，出现很多颗粒状的粘附物和凹坑。谱分析表明，两种CdTe衬底上都出现了Hg峰，而且其所含Hg量基本相等。这是因为Hg的蒸气压较大，在LPE的熔源阶段，衬底处于Hg气氛当中，即使衬底表面被覆盖，Hg原子也能渗入CdTe表面并与之反应，使得在液相外延生长之前衬底先经历了一个汽相生长过程。

生长在非平整衬底上的HgCdTe外延层，粗糙不完整，表面就会有很多凹坑；而在平整衬底上的外延薄膜，表面貌相好。外延层上的凹坑与衬底表面的玷污物有关。由于玷污物的晶格无规则，液相元素很难在有玷污物的地方粘附，这样衬底表面就不是一个能均匀成核的平面，而是被玷污物分割成一个个“小面”，在各个“小面”上独立成核。不同“小面”上的淀积的（Hg，Cd）Te层在生长过程中可能会互相融合，产生较平坦的外延层，也可能在衬底玷污位置处衔接得不紧密，导致外延层上出现凹坑。为避免这一玷污现象，可以在熔源阶段用石英盖片将衬底表面覆盖，也可以采取衬底回熔工艺。衬底回熔工艺即先让衬底与非饱和溶液接触，促使衬底溶解到足以除去玷污物的程度（回熔），然后再使之直接与所需要外延层的生长溶液接触。采用回熔LPE工艺，可以有效地减轻生长前衬底表面玷污。

除了衬底在生长外延层之前采用回熔工艺之外，在外延层生长结束之前，也可采用回熔工艺，以避免生长母液粘连在$Hg_{1-x}Cd_xTe$外延层上，从而改进$Hg_{1-x}Cd_xTe$液相外延薄膜形貌和晶体质量。生长结束前，采用回熔外延层技术，可以防止“寄生”生长，减少母液粘连。即在结束生长前，在短时间里，将母液温度在原有基础上升高一定温度，回熔外延层表面。然后将样品垂直提升脱离母液，随后关闭电源，快速冷却生长系统。回熔工艺利用了欠饱和溶液，洗清$Hg_{1-x}Cd_xTe$外延薄膜表面上的残留母液，使其表面光滑。用回熔LPE生长的$Hg_{1-x}Cd_xTe$薄膜，表面貌相一般较好，但欠饱和度不能太大，否则生长界面将不平整。在实验中发现，回熔LPE工艺的欠饱和度一般控制在0.5~1.5℃之间为佳。

1.4.3 $Hg_{1-x}Cd_xTe$外延薄膜中的沉淀相

$Hg_{1-x}Cd_xTe$液相外延薄膜是制备红外焦平面探测器的重要材料。CdZnTe晶体材料，不但是外延生长$Hg_{1-x}Cd_xTe$薄膜材料的最重要的衬底材料，还被广泛用来制备X和γ射线探测器、光电调制器、太阳电池、激光窗口等。但是，在用富Te溶液生长的$Hg_{1-x}Cd_xTe$外延薄膜中，很易形成Te沉淀相。同样的，在CdTe-基材料的晶体生长过程中，由于存在着热动力学和技术上的困难，亦易在晶体中形成第二相Te或Cd沉淀/夹杂。沉淀相的存在破坏了材料的组分和电子结构均匀性，影响了它们的使用。

从HgCdTe相图可知，用富Te溶液生产的（Hg，Cd）Te晶体中很容易出现Te沉淀/夹杂现象。在$Hg_{1-x}Cd_xTe$液相外延薄膜中，大尺寸的Te夹杂的存在，破坏了外延层表面形貌。除此之外，外延层中存在的Te微沉淀/夹杂，影响了红外透射比。李标等用自由载流子吸收和Te微沉淀散射机制分析了$Hg_{1-x}Cd_xTe$液相外延薄膜的红外吸收谱，证实了这一点。朱基千等用透射电子显微镜和Raman光谱分析讨论$Hg_{1-x}Cd_xTe$外延薄膜中的Te微沉淀/夹杂。

这些微沉淀物，大小约为40~60 nm。由于沉淀物太小，无法用EDX分析其组分。但结合红外吸收光谱的分析，仍然可以认定它们是Te微沉淀。Te微沉淀的存在，使外延层晶体结构变差，并影响外延层的电学性能及其均匀性。

在CdZnTe衬底中的Te沉淀/夹杂也经常会出现。Te沉



淀/夹杂的成因在 CdZnTe 中是由于 Cd 蒸发，生成熔体中过剩的 Te 原子浓度。不同的 Te_2、Cd 或 Zn 的蒸气压，在熔体上方形成约含 96%Cd 的蒸气相。由理想气体定律，Cd 蒸发造成的熔体中过剩 Te 原子浓度为

$$N_{Te}=\frac{p_{Cd}N_A}{RT}\frac{h_V}{h_L} \tag{15.1-36}$$

式中，p_{Cd}是 Cd 的分压；N_A 是阿伏伽德罗常数；R 是气体常数；T 是温度；h_V/h_L 是安瓿中熔体上方自由高度 h_V 和熔体高度 h_L 的比值。当生长温度在 1 100℃时，Cd 分压大约为 105 Pa，则由 Cd 损失引起的 Te 过量 $N_{Te}=5\times10^{18}\frac{h_V}{h_L}$ cm^{-3}。当 Te 过量浓度在 $10^{18}\sim10^{19}$ cm^{-3}之间，熔体组分的这些变化已不能不予考虑。Te 沉淀，溶体法生长的 CdZnTe 晶体，在高温生长时处于富 Te 相区，晶体中的 Te 超过化学计量比，多余的 Te 主要以 Cd 空位的形式固溶于晶体中，处于平衡态。当晶体冷却时，富 Te 相收缩，Te 的固溶度降低，过饱和的 Te 就沉淀出来。

Te 沉淀与 Te 夹杂是有区别的。通常人们并不去区别夹杂还是沉淀。许多观察到的微粒都被不正确地归类于沉淀。然而，随着 Zanio 首先区分夹杂和沉淀，Rudolph 等精确地区分了夹杂和沉淀。根据研究，夹杂来源于形态不稳定的结晶前沿的溶液微滴，位置经常出现在晶界的凹角、穿过界面的孪晶以及容器器壁与晶体的接触处。夹杂浓度决定于生长速率。相反，沉淀的形成是在原生晶体冷却时，由于非化学配比的固体组分中原生点缺陷的倒溶解度（retrograde solubility），导致组分凝聚。分析区别这两种微粒是困难的，因为它们存在于同一基体中。但是，通过高分辨率透射电镜和形成时间的估算，沉淀的大小不超过 10～30 nm。而那些尺寸大于 1 μm 的微粒能被红外显微镜观察到夹杂物。

假设 CdTe-基材料中的 Te 沉淀/夹杂是球形分布的，则晶体内 Te 的总过量浓度为

$$N_{Te}=\frac{4\pi\rho TeN_A}{3A_{Te}}\sum_i r_i^3\rho_i \tag{15.1-37}$$

式中，N_A 是阿佛伽得罗常数；r_i 和 ρ_i 分别是沉淀或夹杂的半径和密度；A_{Te}是 Te 的相对原子质量；ρ_{Te}是 Te 质量密度；下标 i 表示不同的粒子直径。

Te 沉淀也可以用差示扫描量热法（DSC）来测量研究。其基本原理是，通过把热量输给样品或参比物，以保持样品温度与参比物（或炉子均温块）的温度相等，并记录保持这些等温条件所需的热量随时间或温度的变化关系。DSC 曲线以热流率 $\left(\frac{dH}{dt}\right)$ 为纵坐标，时间或温度为横坐标，而记录的变化关系。在曲线上会出现一些吸热或放热峰。在温度轴或时间轴上的峰的位置、形状和数目与物质的性质有关，故可用来定性地表征和鉴定物质。而峰的面积与反应热焓有关，故可用来定量地估计参与反应的物质的量或测定热化学参数。Burger 等首先用 DSC 研究了 HgI_2 单晶中不均匀区域形成过程，发现 DSC 能灵敏地确定碘沉淀。Jayatirtha 等则用 DSC 分析了未掺杂和掺 Cl 的 CdTe 材料，不但确定了 Te 沉淀相的存在，而且作了定量分析。

CdZnTe 样品 DSC 曲线，在对应于纯 Te 熔点处，若出现吸热峰，便可定性地确定 CdZnTe 晶体中存在 Te 沉淀相，同时计算此吸热峰的熔化热 ΔH_f 与纯 Te 熔化热 ΔH_f^0 之比，即得到 CdZnTe 样品中的 Te 含量

$$w_{Te}=\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \tag{15.1-38}$$

通常，夹杂的分布是不均匀的，集中在小角晶界和孪晶界上。由于组分过冷，导致生长界面呈胞状，形成小角晶界。在这些区域，溶液滴最易聚集。而在生长界面后的多边化，则导致了亚晶界的存在。在这种情况下，晶界处的沉淀相可以认为是溶液滴和多余原子迁移、扩散到这些低能量位置的结果。这些大尺寸夹杂与周围基体没有一个明晰的轮廓，但存在可分辨的边界。这是因为溶体中富 Te 溶滴从扩散界面层分离出来，并聚集在生长界面上那些不稳定位置。在长晶过程中，它们滞留在 CdZnTe 闪锌矿结构两相邻的{111}面内（图 15.1-27）。当锭条冷却时，晶体处于近均匀温场（低温度梯度），由于富 Te 溶体产生过饱和度，在趋向溶液滴中心，导致准对称性结晶。在 450℃附近，得到的结晶体包括共晶体，其组分几乎完全是 Te。当然，在{111}面上凹面生长变慢的同时，角隅处仍在生长，结果使大量的小溶液滴形成，即在 Te 夹杂周围造成一个模糊的轮廓。

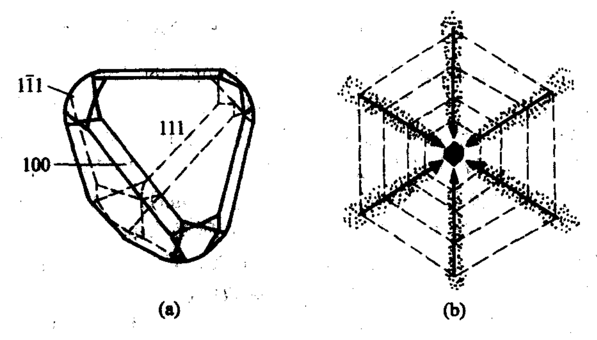


图 15.1-27 (a) 夹杂周围的四面基体形状，和 (b) 过饱和溶滴的结晶过程

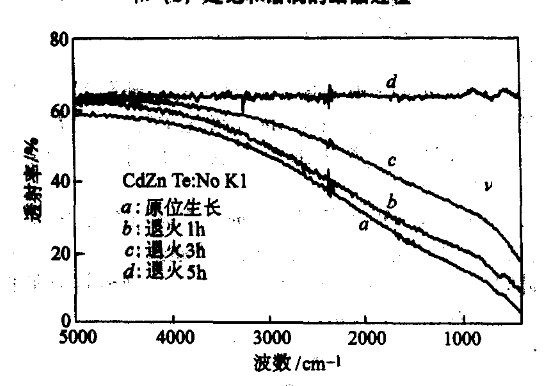


图 15.1-28 第二炉 CdZnTe 晶片退火前后的红外透射曲线

晶体中的 Te 沉淀/夹杂也可以采用红外显微镜和透射电镜来观察，并可以研究退火前后沉淀相尺寸大小的变化和密度的变化，从而总结出最佳退火条件。由于 Te 沉淀对红外光的散射作用，会影响到样品的红外透射光谱，所以从红外透射光谱也可看出 Te 沉淀的多少，以及退火工艺对改善晶体质量的作用。由图 15.1-28 即可看出 CdZnTe 晶片退火前后的红外透射曲线。

晶片中的沉淀物或夹杂物还可以采用 Rutherford 背散射谱（RBS）来分析。Rutherford 背散射谱（RBS）是一种 20 世纪 70 年代发展起来的分析表面特性的方法。用一束能贯穿到被研究材料中的高能离子束轰击试样表面，倘若样品是单晶，则入射离子束在受碰撞前能沿着原子列之间的沟道行进一段较大的距离，于是散射离子数也将大大减少。如果样品不是完整晶体，则被散射的离子会很多。假定随机分析时探测到的散射离子数为 N_R，构道分析时测得的散射离子数为 N_C，则其比值 $\chi=\frac{N_C}{N_R}$ 可用以表征晶体质量，χ 愈小材料的单晶程度愈高。图 15.1-29 为某 CdZnTe 样品退火前后的 Rutherford 背散射曲线，退火样品的沟道谱是在样品表面仔

细磨去100 μm后测得的。结果显示，退火后的晶体质量好于退火前的，即 $\chi_{annealed}$（≈0.06）< $\chi_{as-grown}$（≈0.14）。

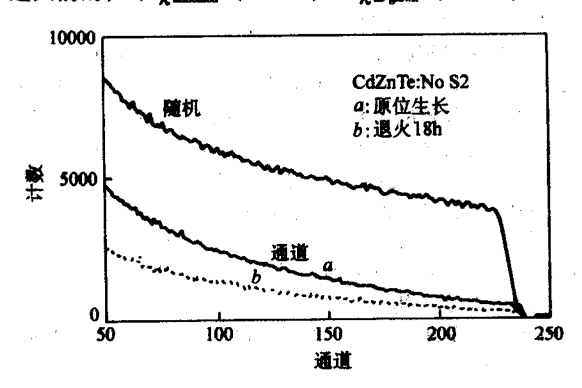


图 15.1-29 CdZnTe样品退火前后的Rutherford背散射曲线

退火能基本消除Te夹杂，或使Te沉淀的尺寸变小，但不能完全去除Te微沉淀。关于消除Te沉淀相的退火机理，目前还不十分清楚。Vydyanath等人提出了在温度梯度中Te热迁移和金属汽相在固态中内扩散这两种机制来解释，并认为Te热迁移能有效地去除Te夹杂（>5 μm），金属汽相扩散进固态是消除Te沉淀（小于1 μm）所必需的。实验结果显示，去除Te沉淀比去除Te夹杂困难。若用Te热迁移机制解释，则在Te热迁移过程中，Te微沉淀的表面张力效应阻止了它们的热迁移。Anthony和Cline在研究KCl中的溶液的热迁移时，已证明了这一点。金属汽相内扩散机制则认为，要完全消除晶体中的Te沉淀，需要更长的退火时间。有关退火机理的实验研究可参阅文献。

1.4.4 Hg空位

$Hg_{1-x}Cd_xTe$晶体中的偏离化学比的点缺陷对晶体的电学性质有重要的影响。由于Hg元素比Cd、Te元素容易挥发，人们就通过对晶体中Hg空位或Hg间隙的控制来调整晶体的电学性质。

在对$Hg_{1-x}Cd_xTe$进行热处理时，晶体内部的Hg间隙和Hg空位在其处理温度下达到平衡，并通过电学性质表现出来。此时，假设Frenkel缺陷起主要作用，则根据质量作用定理，可以写出如下关系式

$$I_{Hg}V_{Hg} = k_F \qquad (15.1\text{-}39)$$

$$I_{Hg} = k_i p_{Hg} \qquad (15.1\text{-}40)$$

式中，I_{Hg}和V_{Hg}分别为晶体中的Hg间隙浓度和Hg空位浓度；p_{Hg}是热处理时样品周围的Hg蒸气压，k_F；k_i是平衡常数，其与温度T的关系为

$$k_F = a_F T^3 \exp(-E_F/k_B T) \qquad (15.1\text{-}41)$$

$$k_i = a_i T^3 \exp(-E_i/k_B T) \qquad (15.1\text{-}42)$$

式中，a_F、a_i为晶格振动常数；E_F、E_i为激活能。a_F、a_i、E_F、E_i的具体数值可结合Hall测量结果获得。

当$Hg_{1-x}Cd_xTe$样品本征时，$V_{Hg}=I_{Hg}$，这样就有

$$p^0_{Hg} = \frac{\sqrt{k_F}}{k_i} \qquad (15.1\text{-}43)$$

该式给出了当热处理温度为T时，等浓度线上某一点对应的Hg蒸气压p^0_{Hg}。由k_F、k_i的具体数值，可得等浓度线的解析表达式为

$$p^0_{Hg} = 1.32\times10^5\exp\left(-\frac{0.635\ \text{eV}}{k_B T}\right) \qquad (15.1\text{-}44)$$

图15.1-30给出了$Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$液相外延薄膜样品的热处理相图和空穴等浓度线。由图可见，选定一个退火温度，当Hg压增高时，Hg空位浓度减少；选定一个汞压，退火温度低，汞空位浓度也低。

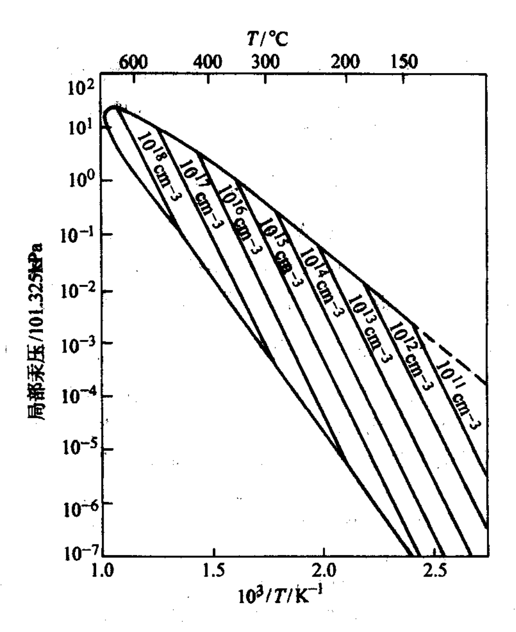


图 15.1-30 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$液相外延薄膜样品的热处理相图和空穴等浓度线（样品温度在150～655℃范围内变化）

对于分子束外延的HgCdTe薄膜，n型材料热处理是在Hg的饱和蒸气压中，在密闭的石英管内，250℃下，48 h。对于长波的n型HgCdTe在77 K电子浓度为（2～10）×10^{14} cm^{-3}，迁移率大于6×10^4 cm^2/（V·s）。对于p型材料热处理气，可以利用MBE超真空环境下进行原位热处理，在77 K下可得载流子浓度为（0.5～2）×10^{14} cm^{-3}，空穴迁移率为600 cm^2/（V·s）。

生长$Hg_{1-x}Cd_xTe$液相外延薄膜的目的是为了制备高性能的n-p光伏型红外焦平面探测器列阵。器件要求$Hg_{1-x}Cd_xTe$材料为弱p型，载流子浓度为10^{16} cm^{-3}量级，迁移率尽量高。但用液相外延工艺生长的$Hg_{1-x}Cd_xTe$薄膜多为强p型，其空穴浓度p大于10^{17} cm^{-3}。为此，必须对原生LPE外延薄膜进行退火处理。根据图15.1-30的热处理相图，用原位退火的方法（即退火在生长炉内进行）对原生LPE薄膜进行了退火处理。考虑到样品内部存在剩余施主浓度（约10^{15} cm^{-3}量级），退火时Hg压过高会使样品混合导电现象加重，难以得到p型载流子浓度和迁移率的准确数值。因此合理的退火条件是：对$x=0.23$的$Hg_{1-x}Cd_xTe$样品温度为380℃，Hg源温度为360℃，退火时间为6 h。通过这样的退火处理，样品的p型载流子浓度为（0.5～6）×10^{16} cm^{-3}，迁移率可达300 cm^2/（V·s）。

采用材料热处理方法可以对碲镉汞材料中的汞空位浓度进行调整和控制。关于n型材料的热处理工艺和p型夹心对n型材料电学参数的影响及其规律可以参考文献。改进工艺，控制汞空位浓度也是获取p型碲镉汞材料的一种常用方法。杨建荣等人从实验上确定了汞空位浓度和热处理温度和汞源温度之间的对应关系，并从理论上推导了这一关系的解析表达式。

对于外延材料，由于传统的热处理技术会影响材料表面，所以通常利用宽带材料（CdTe或ZnS）覆盖碲镉汞外延材料表面再进行p型热处理，可以有效地控制外延材料汞空位浓度。利用生长系统进行材料原位退火处理，可更加有效地控制外延材料的汞空位浓度。这种方法的缺点是由于两种材料之间热膨胀系数的差异，热处理过程中会引入失配位错。另一种方法是利用HgTe粉末作为源的开管式热处理技术，该技术对材料汞空位浓度的控制能力和宽带覆盖层热处理技术一样有效。



关于外延材料的 n 型热处理技术，需要采用汞饱和条件下的开管热处理方法。高温热处理技术还被用来进行降低材料位错密度，并需要减轻对材料表面的影响，读者可以参考有关文献。

2 能带结构

2.1 窄禁带半导体能带结构概述

对于窄禁带半导体来说，采用 $k\cdot p$ 微扰方法获得能带结构。此方法利用微扰理论并结合晶体对称性的要求来研究波函数，获得在 k 空间某些特殊对称点附近的能带结构。这种方法能利用实验得到的有限参数如 E_g、m^*，等，去确定能带结构公式中的待定系数，从而确定能带的结构表达式。

这一方法假定晶体电子在 $k=0$ 的全部状态 U_n (0, r) 和能量 E_n (0) 都已知，然后根据晶体对称性采用微扰方法求 $k=0$ 附近的 E_n (k) 的表达式及波函数，在 k 空间特殊点的能带结构可以通过实验求得的禁带宽度、电子、空穴有效质量等能带参数来确定，于是从 $k\cdot p$ 微扰方法就可确定 k 空间其他点的能带结构。由于窄禁带半导体禁带宽度窄，导带价带电子相互作用强，电子自旋轨道相互作用强，用微扰方法可以很好地处理这些作用。因此 $k\cdot p$ 微扰对于窄禁带半导体尤为重要。

下面先给出窄禁带半导体能带结构的简要描述。

Ⅱ-Ⅵ族二元化合物 HgTe 和 CdTe 都具有闪锌矿立方晶体结构，HgTe 的晶格常数为 6.46×10^{-10} m，CdTe 晶格常数为 6.48×10^{-10} m，它们能以任何配比形成 HgCdTe 固溶体。HgCdTe 晶体也具有闪锌矿立方结构，它是由两套面心立方子晶格互相穿插而构成的，它们沿着立方对角线移动一个位置。阳离子（Cd 或 Hg）占据了其中一套面心立方子晶格的格点，阴离子（Te）则占据了另一套子晶格的格点。HgCdTe 合金与所有闪锌矿立方晶体一样，每个单元晶胞包含两个原子，Te 原子和 Hg 原子（或 Cd 原子），Te 原子（阴离子）在满壳层外面有 6 个价电子，Te:$5s^2$，$5p^4$，Hg 原子或 Cd 原子（阳离子）在满内壳层外面有 2 个价电子，Hg:$6s^2$，Cd:$5s^2$。这种结晶键主要是共价键，相邻原子之间共有价电子而形成四面体方向键。由于 A 原子与 B 原子的核电荷不同，A 原子（Hg 或 Cd）具有把它们的两个 s 电子让给 Te 的趋势，因而这种键也具有离子键的贡献。如同所有面心立方体结构那样，第一布里渊区是一个截角八面体，闪锌矿晶格点群是 Td 如图 15.1-31 所示。HgCdTe 的晶格常数 a_0 可以用 X 射线技术测定，实验发现晶格常数 a_0 随组分 x 的变化是非线性的，如图 15.1-32 所示。用比重方法测定 HgCdTe 在不同组分下的密度，得到的曲线如图 15.1-32 中直线所示。

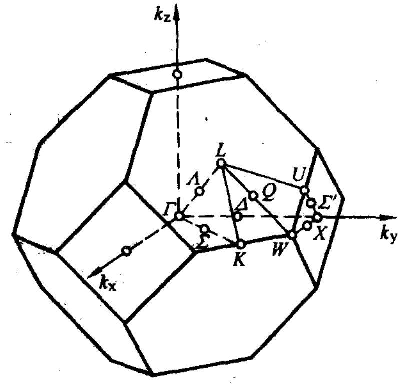
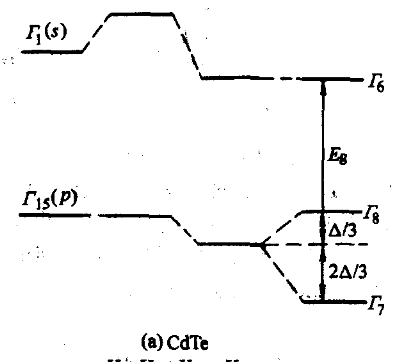


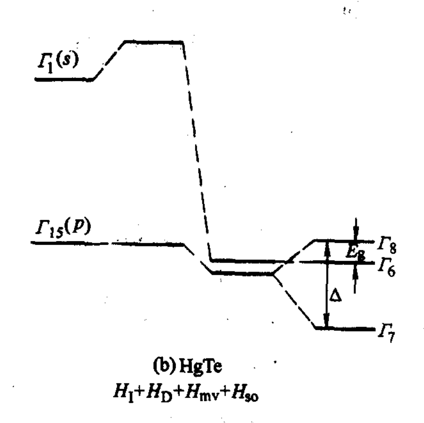
图 15.1-31 闪锌矿结构的第一布里渊区

图 15.1-32 HgCdTe 的晶格常数和密度和组分的关系

对于闪锌矿化合物能带结构，价带和导带的极值处于 Γ 点，即第一布里渊区中心。不考虑自旋轨道耦合效应时，Γ 点处 p 对称能级 Γ_{15} 是 6 重简并的，s 对称的能级 Γ_1 是 2 重简并的。考虑 $k\cdot p$ 项和自旋轨道耦合以后，降低了哈密顿的对称性，Γ_{15} 简并部分消除，分裂为 Γ_8 能带（$j=3/2$）重空穴带和轻空穴带和 Γ_7 能带（$j=1/2$）（自旋轨道裂开带）。在 $K=0$ 处的 Γ_8 能带 4 重简并，Γ_7 能带 2 重简并，Γ_8 与 Γ_7 之间裂距为 Δ。Γ_1 态形成呈球面对称的 Γ_6 能带。在通常的闪锌矿结构Ⅱ-Ⅳ族半导体中，Γ_6 形态成导带，而 Γ_6、Γ_7 带则形成价带。对于 CdTe 和 HgTe 的能带结构，由于 Cd、Hg、Te 三元素都是核电荷数 Ze 较高的重元素，因而必须考虑相对论效应。这一效应可以根据 Dirac 相对论公式来描述，单电子的哈密顿包括了通常的非相对论项 H_1，还包括 H_D、H_{mv} 和 H_{so}，分别代表 Darwin 互作用、质量-速度互作用和自旋轨道互作用。由非相对论算符 H_i 所给出的两种化合物的能级位置是相同的，如图 15.1-33 所示。但由于 Hg 原子的质量



(a) CdTe
$H_1+H_D+H_{mv}+H_{so}$



(b) HgTe
$H_1+H_D+H_{mv}+H_{so}$

图 15.1-33 CdTe 和 HgTe 在 Γ 点处能级的形成

为 $M_{Hg}=200.6$，而 Cd 原子的质量 $M_{Cd}=112.4$，这两种元素在质量上的巨大差别，使 H_D 和 H_{mv} 这两项对于这两种化合物所给出的修正量是完全不同的。自旋-轨道互作用主要由 Te 元素引起，因此两种化合物的自旋-轨道耦合能量是相同的。于是，由于相对论项的贡献，在 HgTe 中降低了 s 对称态的能量，并转换了 Γ_6 态和 Γ_8 态的位置。图 15.1-34 中给出 Γ 点附近 CdTe 能带的结构。Γ_6 形成导带，Γ_8 形成价带，与导带相距 1.6 eV，Γ_7 为自旋轨道裂开带，处于 Γ_8 带以下 $\Delta=1$ eV 处。以 CdTe 为标准，HgTe 具有反转的能带结构，在相对论效应作用下，Γ_8 态处于 Γ_6 态以上，而 $E_g=E(\Gamma_6)-E(\Gamma_8)$ 变成负的，在 4 K 时约为 −0.3 eV。在 HgCdTe 合金中，由于汞和镉的原子随机地分布在面心立方子晶格位置上，因此不存在平动的周期性，人们无法确定 Bloch 函数，但可利用虚晶近似（VCA）的方法来解决。这种近似方法就是用一个平均势来替代由 Hg 原子和 Cd 原子产生的真实结晶势

$$U = xU_{Cd} + (1-x)U_{Hg} \tag{15.1-45}$$

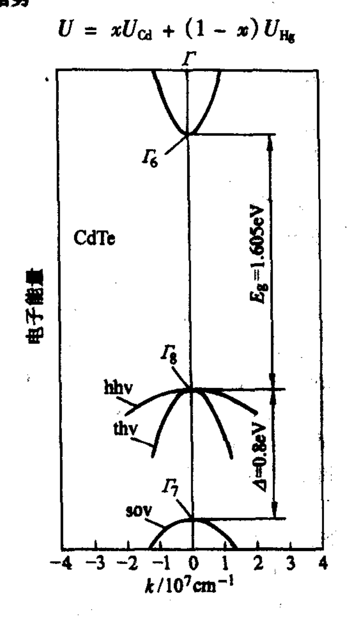


图 15.1-34 Γ 点附近 CdTe 能带的结构

式中，U_{Cd} 和 U_{Hg} 是由 Cd 原子或 Hg 原子的子晶格产生的结晶势。如果人们取 $\bar{V}$ 与由 Te 原子产生的结晶势 U_{Te} 之和作为总结晶势，平动周期性就会恢复，就能确定 Block 函数，计算 Γ 点附近的能级的色散关系。图 15.1-35 给出了 Γ 点附近 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 合金的能带结构随组分 x 的变化。从 HgTe 的"反转"结构到 CdTe 的半导体结构，合金能带结构的变化接近于线性。随着晶体中 Hg 的比例的减小，相对论效应也减小，而 $E(\Gamma_8)-E(\Gamma_6)$ 的数值也随之降低，并在 $x=x_0$ 时为0。

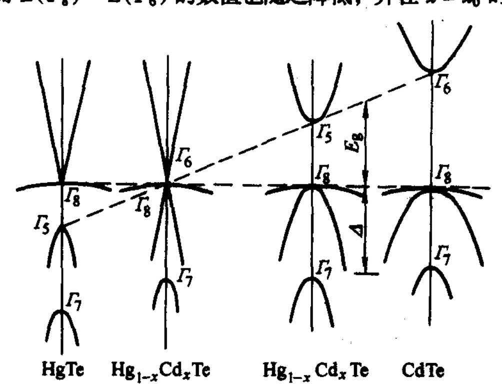


图 15.1-35 Γ 点附近 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 合金的能带结构随组分的变化

在 $x<x_0$ 时，合金具有与 HgTe 相同的半金属结构。当 $x>x_0$ 时，Γ_6 态在 Γ_8 态上面，Γ_6 带和轻空穴 Γ_8 带转换它们的凹向，而合金则呈能隙张开的半导体结构，禁带宽度随组分而增大。

在"窄禁带"范围，Γ_8、Γ_7 和 Γ_6 态很接近，可以使用 $k\cdot p$ 微扰方法来描写它们之间的互作用，获取 Γ 点附近的色散关系。在研究 InSb 的能带结构时，Kane 提出的方法，主要是在 Γ_6、Γ_7、Γ_8 态的 8 个 Bloch 函数的基础上把系统的哈密顿算符对角化，同时把上带的互作用包括进去，最近的上带是 Γ_7 和 Γ_8 态，它们处于 Γ_8 态简并点上面 4.5 eV 和 5.5 eV 之间。考虑自转轨道耦合后，本征方程是

$$\left[\frac{P^2}{2m} + U(r) + \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla U\times p)\cdot\sigma\right]e^{ik\cdot r}u_k(r) = E_k e^{ik\cdot r}u_k(r) \tag{15.1-46}$$

式中，$p=-\hbar\nabla$

在 $k\cdot p$ 表象中，对于原胞周期函数 $u_k(r)$ 的薛定谔方程为

$$\left[\frac{P^2}{2m} + U(r) + \frac{\hbar}{m}kp + \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla U\times p)\sigma + \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla U\times k)\sigma\right]u_k(r) = E'_k u_k(r) \tag{15.1-47}$$

$$E'_k = E_k - \frac{\hbar^2k^2}{2m} \tag{15.1-48}$$

式（15.1-48）中第三项为 kp 相互作用，第四项和第五项都是自旋轨道耦合项，第五项是 k 依赖的。可先忽略第五项，考虑 kp 项及自旋轨道相互作用的一级微扰。若取 k 矢在 z 方向，引进

$$P = -i\left(\frac{\hbar}{m}\right)\langle S\,|\,p_z\,|\,Z\rangle \tag{15.1-49}$$

$$\Delta = \frac{3\hbar i}{4m^2c^2}\left(x\left|\frac{\partial V}{\partial x}p_y - \frac{\partial V}{\partial y}p_x\right|y\right) \tag{15.1-50}$$

则 8×8 的相互作用矩阵可以写为 $\begin{pmatrix} H & 0\\ 0 & H\end{pmatrix}$，而

$$H = \begin{bmatrix} E_s & 0 & k_P & 0\\ 0 & E_p-\Delta/3 & \sqrt{2}\Delta/3 & 0\\ k_P & \sqrt{2}\Delta/3 & E_p & 0\\ 0 & 0 & 0 & E_p+\Delta/3 \end{bmatrix} \tag{15.1-51}$$

E_s、E_p 是不考虑 $k\cdot p$ 项和自旋轨道互作用时哈密顿的本征值，E_s 对应于导带，E_p 对应于价带。

当 $\Delta\gg kp$，E_p 时，E-k 色散关系为

$$\begin{cases} E_c = \dfrac{\hbar^2k^2}{2m} + \dfrac{1}{2}\left(E_g + \sqrt{E_g^2 + \dfrac{8}{3}P^2k^2}\right)\\ E_{v1} = \dfrac{\hbar^2k^2}{2m}\\ E_{v2} = \dfrac{\hbar^2k^2}{2m} + \dfrac{1}{2}\left(E_g - \sqrt{E_g^2 + \dfrac{8}{3}P^2k^2}\right)\\ E_{v3} = -\Delta + \dfrac{\hbar^2k^2}{2m} - \dfrac{P^2k^2}{3(E_g+\Delta)} \end{cases} \tag{15.1-52}$$

可见价带的六重简并部分消除，分别为两重简并的重空穴带 E_{v1}、轻空穴带 E_{v2}、自旋轨道裂开带 E_{v3}。这里 E_c、E_{v2} 是非抛物带，E_c 与 E_{v2} 对称，出现了裂开带 E_{v3}。

如果再考虑包括所有能带之间的第二级 $k\cdot p$ 微扰，则可以清除每一两重态的简并，对于导带和 E_{v2}、E_{v3} 给出下列近似能量

$$E_i^{\pm} = E'_i + \frac{\hbar^2k^2}{2m} + a_i^2A'k^2 + b_i^2\left[Mk^2 + (L-M-N)\times(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)/k^2\right] + c_i^2\left[L'k^2 - 2(L-M-N)\times(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)/k^2\right] \pm\sqrt{2}\,a_ib_iB$$



$$[k_x^2k_y^2+k_y^2k_z^2+k_z^2+k_z^2k_x^2)-9k_x^2k_y^2k_z^2]^{\frac{1}{2}}/k \quad (15.1\text{-}53)$$

式中，A'、B、L、M、N、L'都是与互作用矩阵元有关的常数，i指c、v_2、v_3、a_i、b_i、c_i是波函数表达式中的系数。由于对闪锌矿结构来说，系数$B\neq0$，因而就消除了导带c和v_2、v_3价带的两重简并。在要求十分精确计算c、v_2和v_3带色散时要考虑修正。对于重空穴带则有

$$E_{v1}=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+Mk^2+(L-M-N)\frac{k_x^2k_y^2+k_y^2+k_z^2k_x^2}{k^2} \quad (15.1\text{-}54)$$

此式通常也写成

$$E_{v1}=-\frac{\hbar^2k^2}{2m_{hh}} \quad (15.1\text{-}55)$$

式中，m_{hh}为重空穴有效质量。式（15.1-52）和式（15.1-55）为经常采用的Kane能带表达式。

Kane模型可以很好地适用于InSb半导体，也是HgCdTe半导体的基本能带模型。在该模型中禁带宽度E_g、自旋轨道裂距Δ、动量矩阵元P，以及与互作用矩阵元M、N、L有关的重空穴有效质量m_{hh}都是重要的能带参数，需要从实验来确定。

2.2 能带参数

2.2.1 禁带宽度

上述能带结构给出了窄禁带半导体布里渊区原点附近的能量-波矢的解析表达式，但其中包括了若干能带参数，要能够定量地使用这些表达式，还需要知道这些能带参数的值。其中常用的并且是最基本的主要有禁带宽度E_g、动量矩阵元P、重空穴有效质量m_{hh}、自旋轨道裂距Δ以及与它们相关的导带电子有效质量和本征载流子浓度n_i等。这些能带参数可以从理论进行计算，但是误差较大。需要通过实验研究获得可以应用的值。

首先是禁带宽度E_g，需要通过实验测定E_g，以获得不同温度下的窄禁带半导体的禁带宽度值。对于三元半导体HgCdTe来说，还要获得不同组分HgCdTe的禁带宽度值，并研究E_g对组分x和温度T的关系。有多种实验可以确定E_g，如Subnikov-de Hass效应、磁等离子反射、带间磁反射或磁吸收、回旋共振和非共振回旋吸收、载流子浓度的温度依赖性、光吸收等等。Subnikov-de Hass效应和磁等离子反射测量可以获得载流子浓度，从而可以计算禁带宽度。带间磁反射或磁吸收其光谱特征的能量位置与禁带宽度和磁场有关，在不同磁场下测量磁反射或磁吸收，特征光谱的能量位置随磁场而变，把磁场外推到零，就得到与禁带宽度相关的特征光谱能量值，可以计算禁带宽度。回旋共振的频率与导带电子有效质量有关，通过测量回旋共振获得导带电子有效质量，进而计算禁带宽度。光致发光测量光激发载流子的带间复合，可以获得禁带宽度。本征光吸收测量带间跃迁吸收光谱，可以直接获得禁带宽度，是一种很好的方法。

1983年Hansen、Schmit和Casselman得到了低温下磁光实验的数据以及Honewell实验室所积累的有关数据，提出一个关于$E_g(x,T)$(eV)的经验表达式

$$E_g(\text{eV})=-0.302+1.93x+(1-2x)5.35(10^{-4})T-0.810x^2+0.832x^3 \quad (15.1\text{-}56)$$

适用于$0\leqslant x\leqslant0.6$（以及$x=1$），$4.2\ \text{K}\leqslant T\leqslant300\ \text{K}$。

褚、徐和汤根据实验得到的碲镉汞本征吸收光谱的数据在1982年和1983年提出碲镉汞禁带宽度与组分和温度的表达式

$$E_g=-0.295+1.87x-0.28x^2+(6-14x+3x^3)(10^{-4})T+0.35x^4 \quad (15.1\text{-}57)$$

该式适用于$0\leqslant x\leqslant0.433$（以及$x=1$），$4.2\ \text{K}\leqslant T\leqslant300\ \text{K}$。

这一表达式是通过本征吸收光谱得到的。本征光吸收是最直接测量禁带宽度的手段。在本征吸收光谱的测量中获得的光谱包括陡削的吸收边和比较平坦缓慢变化的带-带跃迁吸收带。对于一般的较为厚的样品，只能测量到吸收边。如果要测量这一波段的带-带跃迁吸收带，就需要采用薄样品来测量。测量到本征吸收光谱以后可以确定禁带宽度的光谱位置。从吸收光谱方法确定E_g，应在陡峭的吸收边和平坦的本征吸收带交界处，或说吸收边改变斜率开始变得平坦的转折区域。对于窄禁带半导体，这一种确定E_g的方法后来在$Hg_{1-x}Zn_xTe$材料上也得到很好的应用。吸收边不是带到带的光跃迁引起，晶格畸变势（包括填隙原子压缩势和空位的膨胀势）、团聚效应和微观的组分起伏、电子声子互作用、带尾态、晶格的内电场等等都会引起吸收边的倾斜。因此，禁带宽度应在吸收边终了、本征吸收带开始的能量位置，要得到这一位置，就必须测得完整的吸收光谱。在透射测量中，透过率$T\propto\exp(-\alpha d)$，T的测量精度最高只能有10^{-3}，因此只有在样品厚度d很小，约10 μm左右，才能测到较大的吸收系数，获得完整的吸收光谱，从而准确地测定E_g值。有了实验上测量到的完整的吸收光谱，还可以从理论拟合带间跃迁吸收光谱的实验曲线来确定P、m_{hh}、Δ，并可进一步计算n_i。

为了测量得到完整的吸收光谱，从吸收边到本征吸收带直到$10^3\sim10^4\ \text{cm}^{-1}$数量级的吸收系数，样品必须很薄。薄样品的透射光谱特点是随着光子能量从一个大于禁带宽度的值逐渐减小，吸收从非常大逐渐减小，透射比从0开始缓慢增加，直到光子能量约等于禁带宽度能量时，透射比才开始迅速增加，样品越薄，透射比缓慢增加的能量范围也就越大。透射比迅速增加的部分对应于吸收边，而从0开始缓慢递增的部分对应于本征吸收带。图15.1-36是一个薄样品（$d=2.5\ \mu\text{m}$）的透射光谱。样品组分是0.443，实验温度是300 K、250 K、200 K、150 K、100 K、77 K和4.2 K，每一温度测量一条透射光谱。从图可见，当$\nu=5\ 000\ \text{cm}^{-1}$（$\lambda=2\ \mu\text{m}$）时，样品已经具有约10%的透射比，随着波数的减小，透射比还是缓慢递增，直到约$4\ 000\sim4\ 150\ \text{cm}^{-1}$波数范围，透射比才开始迅速上升。从2 μm（$\nu=5\ 000\ \text{cm}^{-1}$）位置向短波处进行测量，透射比缓慢变化的范围一直延伸到（$\lambda=0.6\ \mu\text{m}$处。

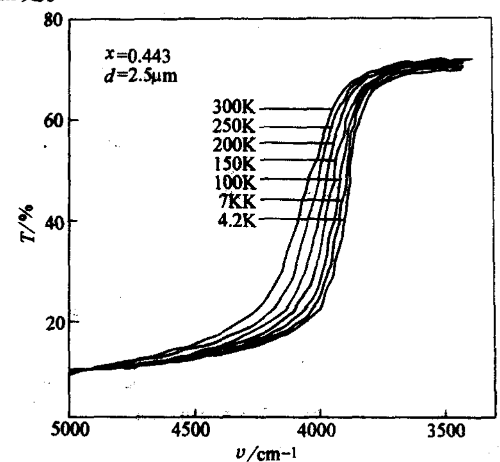


图15.1-36 $x=0.443$的$Hg_{1-x}Cd_xTe$薄样品（$d=2.5\ \mu\text{m}$）在4.2~300 K的透射光谱

根据透射光谱，可以分别计算出不同组分不同温度下的吸收光谱（图15.1-37）。

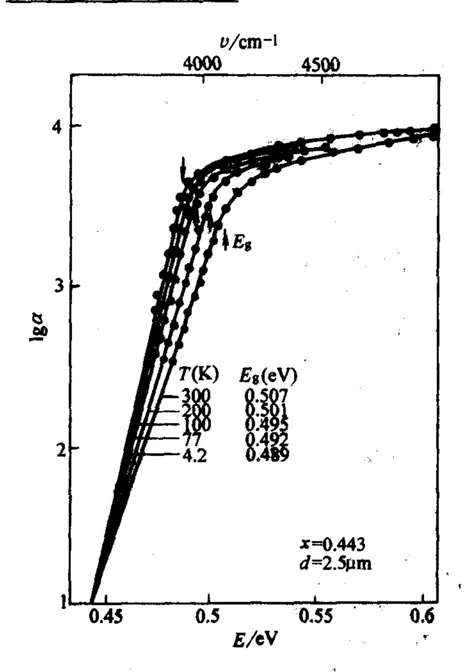


图 15.1-37　$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 样品（$x=0.443$，$d=2.5\ \mu m$）在不同温度下的吸收光谱

从图中可见各条光谱包含了陡峭上升的吸收边和平坦的本征吸收带，在吸收边终了开始进入平坦的本征吸收带的区域，其光子能量对应于禁带宽度 E_g。

根据吸收光谱，可以得到不同温度下的禁带宽度值 E_g(eV)，对每个样品都可以得到 E_g(eV) – T 的关系曲线（图 15.1-38），从而再得到不同组分样品的禁带宽度温度系数 $\frac{\partial E_g}{\partial T}$，并进而得到 $\frac{\partial E_g}{\partial T}$ 与 x 关系曲线（图 15.1-39）。从实验结果，可以确定禁带宽度的温度系数为

$$\frac{\partial E_g}{\partial T} = (6 - 14x + 3x^2) \times 10^{-4} \qquad (15.1\text{-}58)$$

图 15.1-38　不同组分 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 样品的禁带宽度 E_g（eV）对温度 T 的关系

从式（15.1-58）可得温度系数为 0 的组分值约为 $x=0.48$，这些结果都与实验大致相合。

根据不同温度不同组分的禁带宽度实验值，可以得到 E_g(eV) 对 x 的关系图（15.1-40），方块点是 300 K 的实验结果，圆点为 77 K 的实验结果，菱形点为 8 K 的实验结果。总结以上实验结果，可以得到禁带宽度 E_g（eV）经验公式

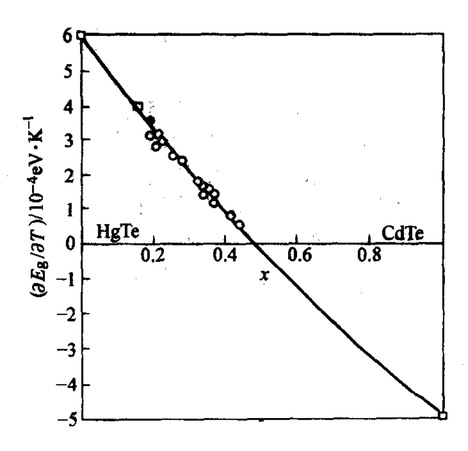


图 15.1-39　禁带宽度温度系数 $\frac{\partial E_g}{\partial T}$ 和组分 x 的关系

$$E_g = -0.295 + 1.87x - 0.28x^2 + (6 - 14x + 3x^3)(10^{-4})T + 0.35x^4 \qquad (15.1\text{-}59)$$

该式适用于 $0.19 \leqslant x < 0.433$，$4.2\ K \leqslant T \leqslant 300\ K$。以后的实验分析该表达式可以适用于 $x=0$ 到 $x=0.443$ 以及 $x=1$。式（15.1-59）后来被 Seiler 等人和其他作者称为 CXT 公式。由于式（15.1-59）是根据本征吸收光谱确定的禁带宽度而获得的表达式，在物理意义上是最明显的。

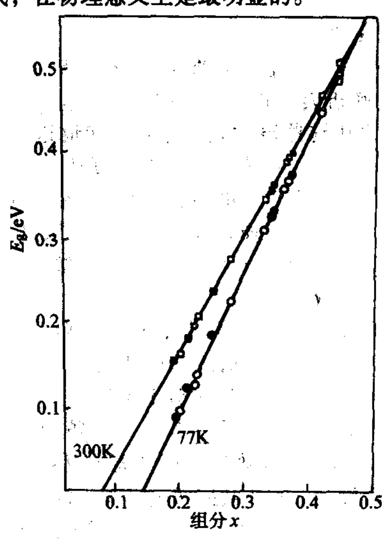


图 15.1-40　不同温度下 E_g（eV）和组分 x 的关系
图中实验点取自光吸收数据，曲线根据式（15.1-59）计算

图 15.1-41 给出了不同计算公式 4.2 K 时计算结果和实验结果的比较。可见 CXT 公式计算结果更为合理。

图 15.1-42 为 300 K 和 77 K 时禁带宽度的部分光吸收实验数据和按照不同的 $E_g(x,T)$ 公式计算结果的比较。图中实线是根据 CXT 表达式计算结果，虚线则是按照 Hansen 等人的 $E_g(x,T)$ 表达式计算的结果。由图可见 CXT 结果比 Hansen 等人的结果略高一些。

为了更好地检验式（15.1-59）与实验的符合程度，可以将式（15.1-59）与低温下磁光透射法所测得的禁带宽度实验值作比较。Guldner 等人以及 Dornhaus 和 Nimtz 用此方法在 4.2 K 测量了一系列样品的禁带宽度 E_g 值。在图 15.1-43 中分别用圆点和方块表示。图中实线是按照式（15.1-59）用 $T=4.2$ K 代入计算的，虚线则是根据 Hansen 等的式（15.1-56）计算的。

图 15.1-44 是式（15.1-59）与 24 K 下磁光实验所得禁带宽度值 E_g 的比较。实验点取自另外许多作者的实验数据，图中虚线是根据式（15.1-56）计算的。



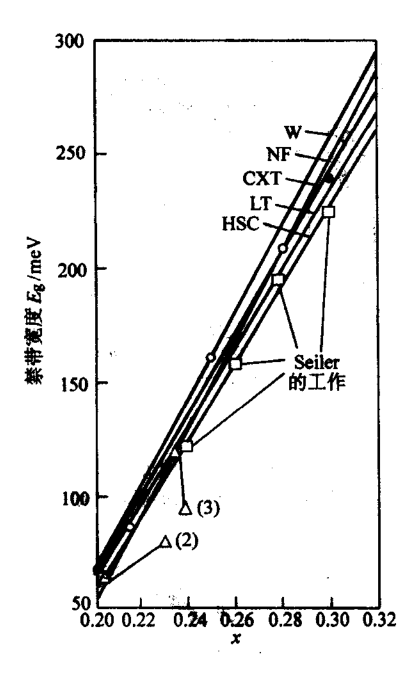


图 15.1-41 HgCdTe 禁带宽度的不同计算公式的比较

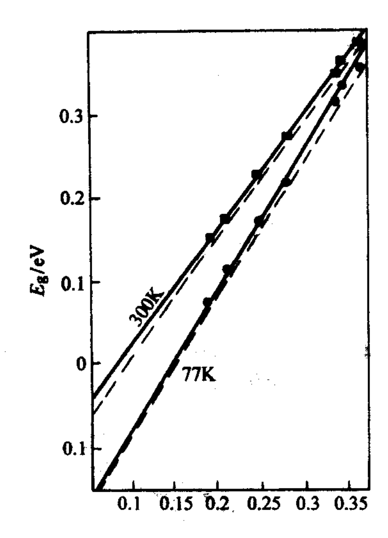


图 15.1-42 部分 E_g（eV）实验值与计算结果的比较
实线虚线分别由式（15.1-59）和式（15.1-56）计算

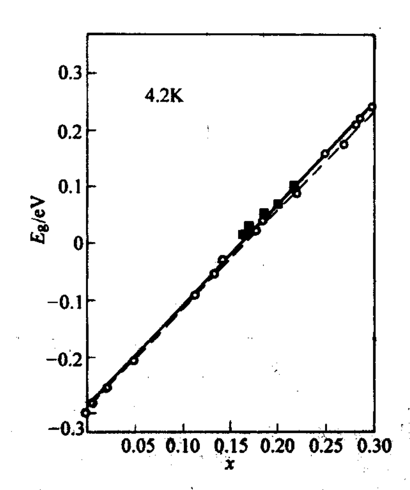


图 15.1-43 4.2 K 时从磁光实验所得 E_g 值与计算结果的比较。
实线虚线分别由式（15.1-59）和式（15.1-56）计算

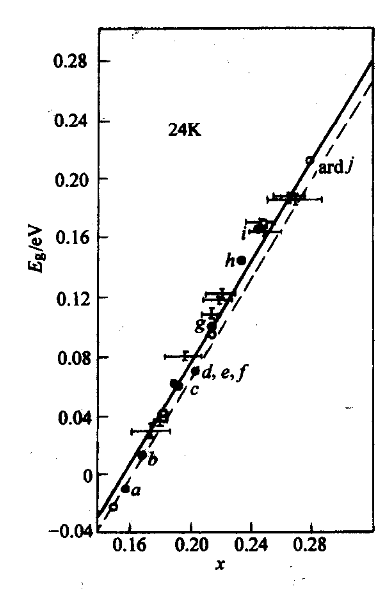


图 15.1-44 24 K 下 E_g 实验值与计算值的比较
实线虚线分别由式（15.1-59）和式（15.1-56）计算

如果将所得 E_g（x，T）表达式（15.1-59）和 Hansen 等人所得表达式（15.1-56）与已知的磁光实验数据相比较。在组分范围 $0 \leqslant x \leqslant 0.30$ 和温度范围 $4.2\ \text{K} \leqslant T \leqslant 24\ \text{K}$ 下估算计算结果与实验结果的平均偏差与标准误差，所得结果如表 15.1-6 所示。

表 15.1-6 在 $0 \leqslant x \leqslant 0.30$ 和 $4.2\ \text{K} \leqslant T \leqslant 24\ \text{K}$ 范围式与磁光实验值比较的结果

计算式	平均偏差/eV	标准误差/eV
式（15.1-59）	0.001 4	0.008 2
式（15.1-56）	-0.008 0	0.012 0

从以上比较可见 CXT 表达式更为准确，CXT 表达式（15.1-59）的计算结果比 Hansen 等的结果略大一些。这可能是由于式（15.1-56）代表的是截止波长 λ_{co} 所对应的截止能量 E_{co}，而式（15.1-59）代表的是禁带宽度能量 E_g。因此，CXT 表达式（15.1-59）更为准确地表达了 HgCdTe 禁带宽度组分和温度的关系。

根据式（15.1-59），在 4.2 K 时，$E_g = 0$ 的组分 $x_0 = 0.161$，与 Groves 等人的实验值 $x_0 = 0.161 \pm 0.003$ 以及 Guldner 等人（Guldner 1977，1979）的实验 $X_0 = 0.165 \pm 0.005$，甚为一致。以上分析表明，式（15.1-59）可以适用于 $0.19 \leqslant x \leqslant 0.443$，$4.2\ \text{K} \leqslant T \leqslant 300\ \text{K}$ 温度范围。后面的分析表明，在 $x = 0.165 \sim 0.194$，以及 77～300 K 范围内，CXT 表达式亦是适用的。

采用双光子磁吸收实验也可以用来确定禁带宽度与组分的依赖性，可以参考 Seiler 的工作。

禁带宽度是半导体材料最重要的物理参数，尤其是对三元系窄禁带半导体材料 $Hg_{1-x}Cd_xTe$，必须要根据禁带宽度的大小来确定器件的响应波长。因此禁带宽度与温度和组分的关系式对材料设计、器件设计特别重要，可以参考文献。

2.2.2 导带电子有效质量

窄禁带半导体的导带电子有效质量是一个重要的物理量，它依赖于非抛物带的形状，取决于禁带宽度、动量矩阵元、自旋轨道裂距等能带参数。从实验的角度，通过测量导带电子有效质量，也给出了获得能带参数的途径。但如果知道了能带参数就可以计算导带电子有效质量。这里首先建立它们之间的内在联系。

在自旋轨道裂距 $\Delta \gg E_g$、kP 条件（以下计算恒满足该条件）下，Kane 的导带能量表达式为

$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{1}{2}\left[-E_g + \sqrt{E_g^2 + \frac{8}{3}k^2 P^2}\right] \tag{15.1-60}$$

采用回旋共振有效质量定义

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{1}{k} \times \frac{\partial E}{\partial k}\right) \tag{15.1-61}$$

有

$$\frac{m^*}{m_0} = \left[1 + \frac{4m_0 P^2}{3\hbar^2}\left(E_g^2 + \frac{8}{3}k^2 P^2\right)^{-\frac{1}{2}}\right]^{-1} \tag{15.1-62}$$

由于窄禁带半导体 $m^*/m_0 \ll 1$，因此括号中的 1 可以忽略。这样简化后，对于 $m^*/m_0 \approx 0.01$ 的情况，引进的误差小于 1%，从而有

$$\frac{m^*}{m_0} = \frac{m_0^*}{m_0}\sqrt{1 + \frac{8}{3}\frac{k^2 P^2}{E_g^2}} \tag{15.1-63}$$

式中，m_0^* 为导带底电子有效质量；m^* 是波矢为 k 处，即能量为 E 处的导带电子有效质量。在以下计算中，k 由导带电子浓度 n 给出，由此得到 m^* (n)。式 (15.1-63) 也可写成

$$\frac{m^*}{m_0} = \frac{m_0^*}{m_0}\left(1 + \frac{2E_k}{E_g}\right) \tag{15.1-64}$$

式中，E_k 是波矢为 k 处的导带电子能量。根据式 (15.1-64)，$k=0$ 处的

$$\frac{m_0^*}{m_0} = \frac{3}{4} \times \frac{\hbar^2 E_g}{P^2 m_0} \tag{15.1-65}$$

这是较为粗略的近似表达式，但可以用来估算导带底电子有效质量。有时式 (15.1-65) 也写成

$$\frac{m_0^*}{m_0} = \frac{3}{2} \times \frac{E_g}{E_p}$$

$$E_p = \frac{2m_0}{\hbar^2}P^2 \tag{15.1-66}$$

为了得到比式 (15.1-66) 更精确的导带底电子有效质量表达式，可以采用小 GkG 近似下的 Kane 的导带能量表达式

$$E_c = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{P^2 k^2}{3}\left(\frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta}\right) \tag{15.1-67}$$

根据有效质量定义，得到

$$m_0^* = \frac{\hbar^2 E_g(E_g + \Delta)}{2P^2(E_g + 2\Delta/3)} \tag{15.1-68}$$

显然可见，由于 $\Delta \gg E_g$，如果把括号中 E_g 省去，式 (15.1-68) 就变成式 (15.1-65)。式 (15.1-68) 是计算导带底电子有效质量比较精确的表达式，要进而计算波矢为 k 处，或者能量为 E_k 处的导带电子有效质量可以应用式 (15.1-63) 或式 (15.1-64)。从上面的表达式也可以看到，如果知道能带参数可以计算有效质量，可以测量到有效质量，也可以计算能带参数。

Chu 等人曾对一系列不同组分的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄样品进行了本征吸收光谱测量，由于样品很薄，因而获得了迄今为止最完全的本征吸收光谱，具有陡峭的吸收边和平坦的本征吸收带，为吸收光谱的理论拟合计算提供了实验依据，并通过理论拟合计算获得了有关能带参数。

图 15.1-45～图 15.1-47 中方点和圆点表示由实验测量结果得到的室温下的吸收光谱，实线是理论计算的吸收曲线。

理论吸收曲线是根据电子从价带到导带的光跃迁理论，并采用窄禁带半导体的 Kane 能带模型计算的

$$\alpha = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar}{m_0^2 ncE}\sum_j |M_j|^2 \int \frac{2d^3 k}{(2\pi)^3}\delta(E_c - E_j - \hbar\omega) \tag{15.1-69}$$

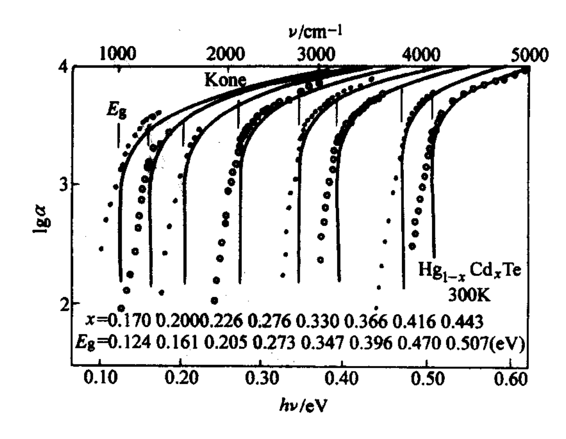


图 15.1-45 对 $x=0.170\sim0.443$ 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 样品的实验吸收光谱和计算得到的吸收曲线

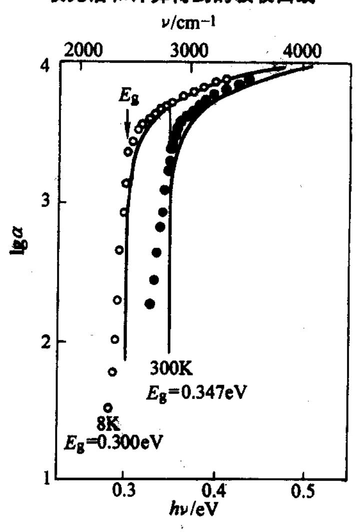


图 15.1-46 对 $x=0.330$ 样品实验吸收光谱与计算吸收光谱（8 K，300 K）

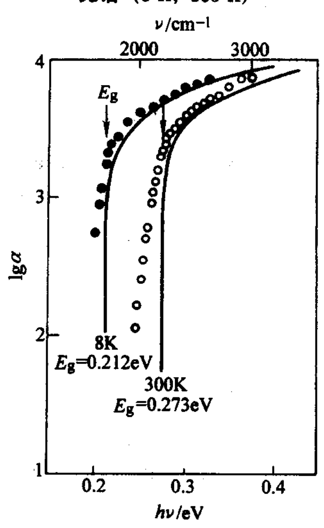


图 15.1-47 对 $x=0.276$ 样品实验吸收光谱与计算吸收光谱（8K，300K）

式中，$|M_j|^2$ 是光学矩阵元的平方，求和指标指重空穴和轻空穴带，积分项为联合态密度。算得的 α 包括了重空穴带到导带跃迁的贡献以及轻空穴带到导带跃迁的贡献。计算中所用禁带宽度值由实验测得的吸收光谱而定，即吸收边终了、吸收曲线开始转弯的区域（即吸收边延长线与吸收曲线偏离吸收边的交点）的光子能量为 E_g，具体取值已在图中分别



标明。上面讨论中所涉及的组分范围和温度范围（$x=0.170\sim0.443$，$T=8\sim300$ K），计算中一律取动量矩阵元 $P=8\times10^{-8}$ eV·cm，重空穴有效质量 $m_{hh}=0.55m_0$，自旋轨道裂距 $\Delta=1$ eV。计算所得结果与实验结果有最佳符合。从拟合结果中也可以看出在大于禁带宽度范围内符合得很好，而在小于禁带宽度范围内，理论吸收曲线的低能部分与实验测得的吸收边存在偏离，这是由于电子-声子互作用以及带尾态等原因引起的，是另一个有趣的课题。

把吸收光谱拟合计算所得到的 P 和 Δ 的值代入式（15.1-68），导带的有效质量有简洁的计算表达式

$$\frac{m_0^*}{m_0}=0.059\,66\frac{E_g(E_g+1)}{E_g+0.667} \qquad (15.1\text{-}70)$$

式中，E_g 由式（15.1-60）表示，即

$$E_g(\text{eV})=-0.295+1.87x-0.28x^2+(6-14x+3x^2)(10^{-4})T+0.35x^4$$

根据式（15.1-70）可以计算不同温度下不同组分样品的（m_0^*/m_0）值，再利用式（15.1-64）或式（15.1-65），即可计算波矢 k 处或能量 E_k 处的导带电子有效质量。

图 15.1-48 给出了 4.2 K 温度下导带底电子有效质量与组分 x 的关系。图中曲线根据式（15.1-70）计算，圆点取自另外一些参考文献。

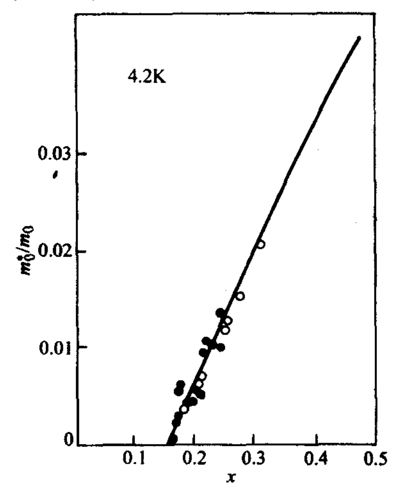


图 15.1-48　4.2 K 温度下导带底电子有效质量与组分 x 关系

表 15.1-7～表 15.1-9 比较了简并情况下导带电子有效质量的实验结果和计算结果。Antcliffe 对同一组分、不同电子浓度的样品在 4.2 K 温度下测量 SdH 效应，获得电子浓度 n 以及波矢为 $k=(3\pi^2n)^{1/3}$ 处的导带电子有效质量 m^*。实验所用样品在 77 K 下的光电导响应截止波长为 $\lambda_{c0}=13.7$ μm，对应于能量 $E_{c0}=0.090\,3$ eV。采用 Schmit 等人所得的截止能量 E_{c0} 与组分 x 的关系，可以算得该样品组分为 $x=0.197\,5$，实验测得该样品在 4.2 K 下的禁带宽度为 0.063 5 eV，与式（15.1-70）计算结果 $E_g=0.064$ 符合。利用式（15.1-63），算得导带底电子有效质量为（m_0^*/m_0）$=0.005\,55$，实验所得值为 $(m_0^*/m_0)_{exp}$0056 ± 0.000 25，计算结果与实验结果符合很好。在波矢 $k=(3\pi^2n)^{1/3}$ 处的导带电子有效质量的测量值 $(m^*/m_0)_{exp}$ 和计算值 $(m^*/m_0)_{cal}$ 列于表 15.1-7，计算结果与实验结果符合较好。

表 15.1-7　不同电子浓度的 $x=0.197\,5$ 样品在 4.2 K 时的导带电子有效质量（$E_g=0.063\,5$ eV、$m_0^*/m_0=0.005\,55$）

n/cm^{-3}	$(m^*/m_0)_{cal}$	$(m^*/m_0)_{exp}$
2.32×10^{15}	0.007 26	0.007 02
3.10×10^{15}	0.007 56	0.007 55
5.90×10^{15}	0.008 47	0.008 30
6.60×10^{15}	0.008 67	0.009 10
8.00×10^{15}	0.008 98	0.009 20
9.66×10^{15}	0.009 38	0.009 66

Wiley 等利用螺旋波在晶体中的传播在 77 K 和 1.3 K 测定了不同组分、不同电子浓度在波矢 $k=(3\pi^2n)^{1/3}$ 处的导带电子有效质量，还对 $x=0.149$ 样品在不同温度下进行了测量，测量结果与式（15.1-63）、式（15.1-70）计算结果的比较列于表 15.1-8。从表中可见，计算结果都在实验误差范围之内。

Sosnowski 等人对高电子浓度样品进行了测量，他们通过测量温差电动势率与横向磁场的关系，求出了费密能级处的电子有效质量，表 15.1-9 列出了测量结果与计算结果。实验误差约在 ±10% 以内，理论计算结果（除一个样品之外）都在实验误差之内。

表 15.1-8　不同温度下 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 样品的导带电子有效质量的实验值和计算值

T/K	x	E_g/eV	n/cm^{-3}	m_0^*/m_0	$(m^*/m_0)_{cal}$	$(m^*/m_0)_{exp}$
77	0.135	−0.015 4	1.7×10^{16}	0.001 36	0.009 3	0.010 ± 0.001 5
	0.144	−0.000 2	8.0×10^{15}	0.000 017 8	0.007 1	0.006 8 ± 0.001 5
	0.149	0.008 3	6.7×10^{15}	0.0007 39	0.006 8	0.006 9 ± 0.000 4
	0.150	0.009 9	2.3×10^{16}	0.000 882	0.010 2	0.010 ± 0.002
	0.188	0.074	1.4×10^{15}	0.006 37	0.007 5	0.007 6 ± 0.000 5
	0.193	0.082	3.5 × 101 5	0.007 06	0.008 8	0.008 5 ± 0.001 5
	0.203	0.099	8.9×10^{14}	0.008 47	0.009 1	0.010 ± 0.003
1.3	0.144 0.149	−0.031 5 −0.022 1	2×10^{15} 2×10^{15}	0.002 77 0.001 95	0.005 2 0.004 89	0.005 5 ± 0.001 5 0.004 8 ± 0.000 7
87	0.149	0.012 1	8.3×10^{15}	0.001 1	0.007 42	0.007 3 ± 0.000 6
100	0.149	0.017 4	1.0×10^{16}	0.001 5	0.007 55	0.007 0 ± 0.000 8
125	0.149	0.027 3	1.5×10^{16}	0.002 41	0.009 00	0.008 2 ± 0.001 0

表 15.1-9 高电子浓度样品的导带电子有效质量

T/K	x	E_g/eV	n/cm^{-3}	m_0^*/m_0	$(m^*/m_0)_{cal}$	$(m^*/m_0)_{exp}$
4	0	-0.3	4.7×10^{17}	0.024	0.035	0.035
	0	-0.3	1.18×10^{18}	0.024	0.041 7	0.043
	0	-0.3	2.82×10^{18}	0.024	0.051 6	0.052
	0.15	-0.019 2	4.0×10^{17}	0.001 7	0.026	0.024
	0.15	-0.019 2	1.6×10^{18}	0.001 7	0.041 8	0.038
	0.15	-0.019 2	2.4×10^{18}	0.001 7	0.047 9	0.047
300	0	-0.115	5.1×10^{17}	0.009 78	0.0292	0.029
	0	-0.115	1.2×10^{18}	0.009 78	0.038 0	0.041
	0	-0.115	5.8×10^{18}	0.009 78	0.062 5	0.062
	0.1	0.028 1	6.2×10^{16}	0.002 47	0.014 2	0.010
	0.1	0.028 1	2.7×10^{17}	0.002 47	0.023	0.022
	0.1	0.028 1	8.5×10^{17}	0.002 47	0.033 7	0.033
	0.1	0.028 1	2.7×10^{18}	0.002 47	0.049 5	0.047
	0.19	0.154	1.1×10^{18}	0.012 9	0.037	0.034
	0.20	0.168	3.35×10^{18}	0.014 0	0.052	0.047
	0.29	0.292	4.8×10^{17}	0.023 5	0.034 6	0.036
	0.31	0.319	1.0×10^{18}	0.025 4	0.040	0.037

2.2.3 动量矩阵元 P 和重空穴有效质量 $m_{hh}=0.55m_0$

动量矩阵元 P、重空穴有效质量 m_{hh} 以及自旋轨道裂距也是 HgCdTe 的重要参数。以 HgCdTe 的比较完整的本征吸收光谱为依据，在理论上计算吸收光谱，把动量矩阵元 P 作为拟合参数，在理论计算光谱与实验吸收光谱最一致时，就可以获得拟合得到的动量矩阵之值。上一节已指出在所涉及的组分范围和温度范围（$x=0.170\sim0.443$，$T=8\sim300$ K），计算中取动量矩阵元 $P=8\times10^{-8}$ eV·cm，重空穴有效质量 $m_{hh}=0.55m_0$ 自旋轨道裂距 $\Delta=1$ eV。计算所得结果与实验结果有最佳符合。此外，Katsuki 等人曾计算了 P 的值，得 $P=5.9\times10^{-8}$ eV·cm，Overholf 等人也计算了 P 值，得 $P=6.4\times10^{-8}$ eV·cm。在实验上有许多方法可确定 P 值。一种方法是测量有效质量与载流子浓度的关系来确定 P 值。在强简并情况下，有

$$\left(\frac{\frac{m^*}{m_0}}{1-\frac{m^*}{m_0}}\right)^2=\left(\frac{m_0^*}{m_0}\right)^2+\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}\frac{\hbar^2m_0^*}{E_gm_0}n^{\frac{2}{3}} \tag{15.1-71}$$

导带底有效质量 $m_0^*=\dfrac{3\hbar^2E_g}{4P^2}$，以及 $E_p=\left(\dfrac{2m_0}{\hbar_0}\right)P^2$，式 (15.1-71) 变为

$$\left(\frac{m^*}{m_0-m^*}\right)^2=\left(\frac{m_0^*}{m_0}\right)^2+\frac{3\hbar^2(3\pi^2n)^{\frac{2}{3}}}{E_pm_0} \tag{15.1-72}$$

于是从 $\left(\dfrac{m^*}{m_0-m^*}\right)^2$ 对 $n^{2/3}$ 的直线可以确定 E_g 及 P。

用磁光实验也可以确定 P 值，即把 P、Δ 以及另一些参数作为调节参数，使理论计算与实验所得曲线有最佳符合。Guldner 从磁光实验定出 $P=8.5\times10^{-8}$ eV·cm。

关于重空穴有效质量 m_{hh} 值不同作者取值很不相同。对 $x=0$，不同作者取 m_{hh}/m_0 值为 0.53，0.6，0.7，对 $x=0.148$，取 0.71，对 $x=0.161$，取 0.28，0.75，对 $x=1$ 样品，取 0.41，0.5，0.59，0.37，0.46，0.33 等。此外也有对任何组分都取 0.4、0.55、0.9 等。

自旋轨道裂距一般都取 $\Delta=1$ eV 或 0.96 eV。

窄禁带半导体能带参数不仅确定了能带结构，而且对于材料设计、器件设计特别重要。在 HgCdTe 的辐射复合机制研究，非线性光学性质研究，反常霍尔效应的研究，HgTe-CdTe 超晶格的研究，HgCdTe 发光光谱的理论分析 HgCdTe 载流子输运现象的理论分析等许多方面都要应用能带参数来进行分析。可以参考以下文献。

3 光学性质

3.1 光学常数和介电函数

材料的响应函数复介电函数 $\tilde{\varepsilon}$ 是联系物质的微观量与宏观可测量的桥梁，在半导体光学性质的研究中具有特别重要的意义。

当平面电磁波在吸收介质中沿 Z 方向传播时，其电场矢量为

$$E_x=E_0\exp(-\omega kz/c)\exp[i\omega(t-nz/c)] \tag{15.1-73}$$

式中，n、k 分别为折射率和消光系数，是复数折射率 $\tilde{n}$ 的虚部和实部。

$$\begin{cases}\tilde{n}=n-ik\\ \tilde{\varepsilon}=\varepsilon_1-i\varepsilon_2\\ \varepsilon_1=n^2-k^2\\ \varepsilon_2=2nk=\dfrac{4\pi\sigma}{\omega}\end{cases} \tag{15.1-74}$$

式中，ε_1、ε_2 分别是介电函数的实部和虚部。其中 σ 是材料的电导率。

从介电函数可以得到光学常数

$$\begin{cases}n=\sqrt{\dfrac{\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}+\varepsilon_1}{2}}\\ k=\sqrt{\dfrac{\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}-\varepsilon_1}{2}}\end{cases} \tag{15.1-75}$$



而光学常数与宏观可测量的反射比和透射比直接相关，在 z 处光强度 I 正比于电矢量振幅的二次方，从式（15.1-73），有

$$I = I_0\exp(-2\omega kz/c) = I_0\exp(-\alpha z) \quad (15.1\text{-}76)$$

I_0 为 $z=0$ 处的光强，α 为吸收系数，有

$$\begin{cases} \alpha = \dfrac{2\omega k}{c} = \dfrac{4\pi k}{\lambda} \\ R = \dfrac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \\ T = \dfrac{(1+R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2\exp(-2\alpha d)} \end{cases} \quad (15.1\text{-}77)$$

式（15.1-74）～式（15.1-77）给出了介电函数与宏观可测量之间的关系。

从麦克斯韦方程，电磁波在介质中能量损失为 $\frac{1}{2}\sigma E_0$，根据量子力学观点，这一能量损失又为 $w\cdot\hbar\omega$，w 为单位时间所有可能态之间的跃迁率，有

$$\frac{1}{2}\sigma E_0 = w\cdot\hbar_0 \quad (15.1\text{-}78)$$

由于 σ 直接与 ε_2 相关，因此介电函数的虚部 ε_2，或者折射系数与消光系数的乘积 $2nk$，就与物质的微观结构和光与物质相互作用有关，同时又与宏观可测的透射比 T 和反射比 R 有关，介电函数的实部 ε_1 和虚部$_2$ 由 KK 关系联系。复数介电函数 $\tilde{\varepsilon}=\varepsilon_1+i\varepsilon_2$ 描述了物质对入射辐射电磁场 E（r）的响应。一般说来 $\tilde{\varepsilon}$ 与频率和波矢有关，但由于辐射场在原子线度中变化很小，波矢依赖性可以忽略，因而 $\tilde{\varepsilon}=\tilde{\varepsilon}$（$\omega$）。对于具有立方对称的晶体，$\varepsilon$（$\omega$）是标量。在极化介电晶体中，入射光场在低频时与光学声子和自由载流子耦合；随着光子能量上升到本征区，电磁辐射与价带导带间的电子跃迁相耦合；在很高频率，紫外或 X 射线能量范围，电磁辐射与原子实能级到导带间的跃迁相耦合。每一种形式的耦合都对晶体介电函数有所贡献。因此复数介电函数的一般形式可写为

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon_{\text{inter}} + \Delta\varepsilon_{\text{intra}} + \Delta\varepsilon_{\text{phonon}} \quad (15.1\text{-}79)$$

式中，ε_∞ 为高频介电常数，是本征跃迁以上所有带间跃迁的贡献；$\Delta\varepsilon_{\text{inter}}$ 是价带和导带附近带间跃迁的贡献；$\Delta\varepsilon_{\text{intra}}$ 为带内载流子跃迁的贡献；$\Delta\varepsilon_{\text{phonon}}$ 为晶格吸收贡献。

ε_∞ 为一个物质常数，很难获得它与物质内部微观过程关系的具体表达式。

带间跃迁对介电函数虚部贡献为

$$\Delta\varepsilon_{\text{inter},2} = \frac{4\hbar^2e^2}{\pi m^2\omega^2}\int \mathrm{d}K\,|e\cdot M_{cv}|^2\delta(E_c-E_v-\hbar\omega) \quad (15.1\text{-}80)$$

在带间跃迁区域，这一贡献决定了样品的本征吸收，对于组分较小的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 样品，这一贡献也将对远红外光谱造成影响。利用式（15.1-78），从 KK 关系式，可以计算出带间跃迁对介电函数实部的贡献。

带内跃迁及晶格吸收对介电函数的贡献分别为

$$\Delta\varepsilon_{\text{intra}} = -\frac{ne^2}{\pi m^* c^2}\times\frac{1}{\omega^2-i\Gamma_p\omega} \quad (15.1\text{-}81)$$

$$\Delta\varepsilon_{\text{phonon}} = \sum_j \frac{S_j\omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO},j}^2-\omega^2-i\omega\Gamma_j} \quad (15.1\text{-}82)$$

式中，Γ_p 为等离子体振荡的阻尼常数；S_j、$\omega_{\text{TO},j}$ 和分别为第 j 个晶格振动振子的强度、频率和阻尼常数。式（15.1-78）～式（15.1-82）给出了介电函数与物质微观量的关系。

由此可见，介电函数起到了联系宏观可测量与微观量之间桥梁的作用，而研究材料的介电函数是十分重要的。

3.2　Kramerg-Kronig 关系和光学常数

KK 关系是处理光学常数的有效工具。如果复响应函数 $Z(\omega)=Z'(\omega)+iZ''(\omega)$，解析，无穷远处收敛，且 Z（ω）的所有极点均在实轴的下方，且对于实的 ω，$Z'(\omega)$ 为偶函数，$Z''(\omega)$ 为奇函数，则有 KK 关系

$$\left\{ Z'(a) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega Z''(\omega)}{\omega^2-a^2}\mathrm{d}\omega \right. \quad (15.1\text{-}83)$$

为避免 $\omega\to a$ 时积分发散，常加上一个积分值为 0 的项，使积分有限

$$\begin{cases} Z'(a) = \dfrac{2}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \frac{\omega Z''(\omega)-aZ''(a)}{\omega^2-a^2}\mathrm{d}\omega \\ Z''(a) = -\dfrac{2a}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \frac{Z'(\omega)-Z'(a)}{\omega^2-a^2}\mathrm{d}\omega \end{cases} \quad (15.1\text{-}84)$$

于是，如果某个响应函数的虚部在全部频率处的值都已知，就可以逐点求出所有频率的实部。反之知道了实部，也可算出其虚部。因此复响应函数 $\tilde{\varepsilon}$ 的实部 ε_1 和虚部 ε_2 满足

$$\begin{cases} \varepsilon_1(a)-1 = \dfrac{2}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \frac{\varepsilon_2\omega}{\omega^2-a^2}\mathrm{d}\omega \\ \varepsilon_2(a) = -\dfrac{2a}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \frac{\varepsilon_1}{\omega^2-a^2}\mathrm{d}\omega \end{cases} \quad (15.1\text{-}85)$$

因此获得了 ε_1 谱就可计算 ε_2 谱，反之亦然。

对于反射系数 $\tilde{\gamma}(\omega)=E_{re}/E_{in}=\gamma(\omega)e^{i\theta(\omega)}$，可以证明 $\ln\tilde{\gamma}=\ln\sqrt{R}+i\theta$ 的实部和虚部符合 KK 关系，于是

$$\theta(a) = -\frac{2a}{\pi}\int_0^\infty \frac{\ln\sqrt{R}}{\omega^2-a^2}\mathrm{d}\omega \quad (15.1\text{-}86)$$

或者写成

$$\theta(a) = -\frac{1}{\pi}\int_0^\infty \ln\left|\frac{\omega+a}{\omega-a}\right|\frac{\mathrm{d}\ln\sqrt{R(\omega)}}{\mathrm{d}\omega}\mathrm{d}\omega \quad (15.1\text{-}87)$$

由此式可以看出，在整个光谱范围内只有有限部分对位相角 θ 有主要贡献。当 ω 在 a 附近，或在 R（ω）迅变的频率部分函数对积分有较大贡献。如果这部分频率范围为（ω_1，ω_2），将是对积分有主要贡献的区间，其余部分（0，ω_1）及（ω_2，∞）对积分的贡献可作为修正。积分可写成

$$\int_0^\infty = \infty\int_{\omega_1}^{\omega_1} + \int_{\omega_2}^\infty$$

$$\theta(a) = A\ln\left|\frac{\omega_1+a}{\omega_2-a}\right| + \phi(a) + B\ln\left|\frac{\omega_2+a}{\omega_2-a}\right| \quad (15.1\text{-}88)$$

$$\phi(a) = \frac{1}{\pi}\int_{\omega_1}^{\omega_2}\ln\sqrt{R(\omega)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega}\ln\left|\frac{\omega+a}{\omega-a}\right|\mathrm{d}\omega \quad (15.1\text{-}89)$$

式中，A、B 分别为（0，ω_1），（ω_2，∞）区间中积分函数的中值，可由待定系数法确定。此外，也可以采取 Phillipp 的方法。

算得相角 θ 后，可以按照以下两个式子求得折射系数和消光系数

$$\begin{cases} n = \dfrac{1-R}{1+R-2\cos\theta\sqrt{R}} \\ k = \dfrac{2\sin\theta\sqrt{R}}{1+R-2\cos\theta\sqrt{R}} \end{cases} \quad (15.1\text{-}90)$$

KK 关系也可以用于处理复函数

$$\tilde{n}-1 = (n-1)+ik$$

因而有

$$n_a - 1 = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{k\omega}{\omega^2-a^2}\mathrm{d}\omega \quad (15.1\text{-}91)$$

测得全部频率范围内的吸收系数，可算得消光系数 k，再从式（15.1-91）求得折射系数 n，式（15.1-91）也可以改写成

$$n_a - 1 = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^\infty \frac{\alpha(\lambda)}{1-(\lambda/\lambda_a)}\mathrm{d}\lambda \quad (15.1\text{-}92)$$

可根据测得的吸收光谱 α（λ）计算 n_a 特别是当 $\lambda_{a\to\infty}$ 时，有

$$n_0 - 1 = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^{\infty} \alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda \qquad (15.1\text{-}93)$$

n_0 为零频折射率。在此式中只要计算 $\alpha(\lambda)$ 对 λ 所围面积就可求出 n_0，总的积分值主要包括本征吸收的贡献和剩余射线带的贡献，即

$$\int_0^{\infty} \alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda = \int_{\text{intrin}} \alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda + \int_{\text{phonon}} \alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda \qquad (15.1\text{-}94)$$

由此式可以算得零频率处的折射率。对于 HgCdTe 半导体，剩余射线吸收带在 60～100 μm 部分，本征吸收则在几到十几微米以内，因此在 λ_a = 20～50 μm 波段，亦即在本征吸收与剩余射线吸收带之间的波长范围，可以将式（15.1-92）简化计算出这个折射系数色散很小区域的折射率来。式（15.1-92）中的积分项可以写为

$$\int_0^{\infty} \frac{\alpha(\lambda)}{1-\left(\frac{\lambda}{\lambda_a}\right)^2} = \int_{\text{intrin}} \frac{\alpha(\lambda)}{1-\left(\frac{\lambda}{\lambda_a}\right)^2}\mathrm{d}\lambda + \int_{\text{phonon}} \frac{\alpha(\lambda)}{1-\left(\frac{\lambda}{\lambda_a}\right)^2}\mathrm{d}\lambda \qquad (15.1\text{-}95)$$

右端第一项，由于在本征区 $\lambda \ll \lambda_a$，积分函数的分母近似为 1；第二项，在剩余射线区由于 $\lambda \gg \lambda_a$，使该项积分函数有一个大的分母，即使剩余射线区的吸收与本征吸收同量级，第二项的值也只为前一项的⅒左右，可以不计。

于是式（15.1-93）变为

$$n_0 - 1 = \frac{1}{2\pi^2}\int_{\text{intrin}} \alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda \qquad (15.1\text{-}96)$$

这里 n_0 为长波折射率，为本征吸收边长波限以外处相当于在 20～50 μm 波段色散很小区域内材料的折射率，与式（15.1-93）中 n_0 意义上略有区别。

参考文献计算了不同组分样品在不同温度下的吸收光谱 $\alpha(\lambda)$ 对纵轴 α 和横轴 λ 所围的面积．从而计算了 n_0 值。发现 n_0 值随着禁带宽度 E_g 的变大而缓慢降低，有

$$n_0^4 E_g = C \qquad (15.1\text{-}97)$$

C 是常数。Moss 曾根据电介质中能级按介电常数的二次方而下降的概念，认为 $n_0^4 E_g$ 应为常数，并发现大多数化合物半导体在无吸收的波长区域，n_0^4 与 E_g 的乘积确实都在 49（InAs）到 210（PbTe）的范围。对 HgCdTe 来说，常数 C 与 x 有关，有

$$n_0^4 E_g = 55.5x + 7.8 \qquad (15.1\text{-}98)$$

把 E_g（x，T）经验公式代入，就可以用来粗略计算不同组分不同温度下 HgCdTe 材料的长波折射率。采用此式计算时在低温端，计算值与实验值符合很好。随着温度升高，计算值低于实验值。这是由于载流子浓度随着温度升高而增大，而载流子吸收的贡献在计算中被忽略所致。

3.3 吸收光谱

3.3.1 带间光跃迁的实验和理论研究

对于 InSb 材料，Kane 进行了本征吸收带的理论计算，并与实验结果进行了比较。对于三元半导体碲镉汞来说，用于带间光跃迁实验研究的样品应该是组分和电学性质均匀的样品。因此对碲镉汞窄禁带半导体来说，要采用体材料进行测量。实验所用的样品可以选自固态再结晶、碲溶剂和半熔法生长的 HgCdTe 单晶。样品须经过研磨、抛光和腐蚀。对于测量本征吸收光谱用的薄样品，可把样品粘接在衬底上。衬底必须在所测量的波段是透明的，且它的线胀系数必须和 HgCdTe 接近，以至于在低温测量时不会因热胀冷缩程度的不同而使样品受到应力或破损。衬底可以是宝石片、ZnSe、Si 或 KRS5，所用胶在 2～6 μm 波段有透明窗口。在 6 μm 波长以后测量时，用 ZnSe 衬底则宜把胶但涂在样品四周边缘，或采用一种在长波段吸收较少的胶，并采用 Si 或 KRS-5 衬底。用这种处理方法，可以把样品减薄到 2.5～20 μm。测量透过率以后采用适当数学处理可以计算出吸收系数。

为了测量半导体的本征吸收光谱制备薄样品是一种比较困难的任务，特别是对于比较“软”的 HgCdTe 来说，一般薄到 10～15 μm 时就易破损，或边缘开始收缩变小。制备薄样品，可以采用“圈胶法”（褚君浩“窄禁带半导体物理学”）。样品组分采用密度法测定，并用扫描电子显微镜测定样品组分均匀性。HgCdTe 材料的密度与组分的关系为

$$x = 3.628 - 0.449\,249d \qquad (15.1\text{-}99)$$

测定样品密度就可得到样品平均组分，再采用扫描电镜测定样品的组分均匀性。一般选择组分均匀性在 ±0.003 左右的样品作为进一步分析与测量的样品。实验所用样品已在参考文献中叙述，样品放在低温杜瓦瓶内，可在液氦温度到室温范围内进行测量，红外分光光度计测得的透射光谱计算吸收光谱，计算时要考虑到衬底的修正。这样就可以从实验得到的透射光谱计算得到吸收光谱，对于不同组分的碲镉汞薄样品的透射光谱和吸收光谱已经在上一节中有所描写。

3.3.2 带间光跃迁

能量大于 E_g 时吸收系数与入射光频率的相应关系可以用光跃迁理论及 Kane 模型计算。Kane 首先利用 $k\cdot p$ 方法和光跃迁理论对 InSb 的本征吸收带进行了理论计算，并与实验结果进行了比较。Blue 曾经按照 Kane 对于 InSb 的方法计算过 HgCdTe 的吸收系数，并测量了碲镉汞的本征吸收光谱，但样品组分不均匀，测量到很倾斜的吸收边。Finkman 测量到的也是吸收边。由于没有获得碲镉汞的本征吸收带的实验结果，一直没有关于碲镉汞本征吸收带理论计算与实验结果比较的工作。直到 1980 年以后，Chu 获得了碲镉汞不同组分样品的本征吸收带的实验结果，并针对碲镉汞进行了计算，与实验结果进行了比较。

根据半导体中光跃迁的一般理论，采用 Kane 模型，选择适当的能带参数 E_g、P、m_{hh}、Δ，可以具体计算出吸收光谱，从而与实验结果相比较。在计算中 E_g 可由本征吸收光谱来确定，于是由理论曲线与实验曲线的最佳符合，可以给出能带参数 P、m_{hh} 和 Δ。前面已经给出这些参数的结果。下面再讨论一下直接带间光跃迁吸收系数的计算。

吸收系数定义为单位体积单位时间内吸收的光子能量对能流密度的比值。如果知道电子的光跃迁概率，然后对单位体积内所有的 k 态求和，对自旋求和，对导带价带求和，就可知频率为 ω 的光子，单位时间单位体积中引起的跃迁数，乘以 $\hbar\omega$ 后就为吸收的能量，再除以能流密度就是吸收系数。为了得到单位时间中单位体积内频率为 ω 的光子所引起的跃迁数 $W(\omega)$，还必须把跃迁概率对单位体积中所有可能态求和，即对 k 求和，对自旋 S 求和，对导带和价带求和，有

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{eA_0}{mc}\right)^2 \sum_{C,V}\int \frac{2\mathrm{d}k^3}{(2\pi)^3}|\boldsymbol{a}\cdot M_{CV}|^2 \delta[E_c(k) - E_V(k) - \hbar\omega] \qquad (15.1\text{-}100)$$

于是

$$\alpha = \frac{\text{单位时间、体积吸收的光子能量}}{\text{能流密度}} = \frac{\hbar\omega\cdot W(\omega)}{U\cdot\left(\frac{c}{n}\right)} \qquad (15.1\text{-}101)$$

式中，能流密度为 $U = \frac{n^2 A_0^2\omega^2}{2\pi c^2}$。

从式（15.1-100）、式（15.1-101）有



$$\alpha = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2\omega}\sum_{C,V}\int \frac{2d^3k}{(2\pi)^3}|\boldsymbol{a}\cdot M_{CV}(k)|^2\delta[E_c(k)-E_V(k)-\hbar\omega] \tag{15.1-102}$$

式中，$|\boldsymbol{a}\cdot M_{CV}(k)|^2$ 是 k 的缓变函数，提出积分号，并记以 $|M_j|^2$，是对所有方向的平均和对所有简并带求和的光学矩阵元的二次方。式（15.1-103）积分号中其余积分为联合态密度（Joint Density of States）

$$\rho_{CV}(k) = \int\frac{2d^3k}{(2\pi)^3}\delta[E_c(k)-E_V(k)-\hbar\omega] \tag{15.1-103}$$

表示能量差为 $\hbar\omega$ 的导带一个空态及价带一个占据态组成的一对态的密度。于是有

$$\alpha = \frac{4\pi^2e^2\hbar}{ncm^2E}\sum_j|M_j|^2\rho_{CV}(k) \tag{15.1-104}$$

对于介电函数，有 $\varepsilon_2 = 2nk = 2n\frac{\lambda}{4\pi}\alpha = \frac{nc}{\omega}\alpha$

所以

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi^2e^2}{cm^2}\sum_j|M_j|^2\rho_{CV}(k) \tag{15.1-105}$$

这样就得到了吸收系数 α 和复介电函数虚部 ε_2 的理论表达式，它们是联系宏观可测量与微观量的桥梁。

下面分别讨论联合态密度 $\rho_{CV}(k)$ 及光学矩阵元 M_j。

根据 δ 函数性质，$\rho_{CV}(k)$[式（15.1-103）] 可以写为

$$\rho_{CV}(k) = \int\frac{2d^3k}{(2\pi)^3}\delta(E_C-E_V-\hbar\omega) = \int_{E_C-E_V=E}\frac{ds}{\nabla_k(E_C(k)-E_V(k))}\times\frac{2}{(2\pi)^3} \tag{15.1-106}$$

ds 为 k 空间中符合 $E_C(k)-E_V(k)=\hbar\omega$ 的表面的面元，于是有

$$\rho_{CV}(k) = \frac{k^2}{\pi^2}\left(\frac{\partial E_C}{\partial k}-\frac{\partial E_j}{\partial k}\right)^{-1} \tag{15.1-107}$$

E_c、E_j 分别为导带和价带的能量，$j=1, 2, 3$ 分别指三个价带。

对于窄禁带半导体，可以写出

$$\rho_{CV1}(E) = \frac{k_1}{\pi^2}\left[\frac{\hbar^2}{m_0}\left(1+\frac{m_0}{m_{hh}}\right)+\frac{4}{3}\frac{P^2}{\sqrt{E_g^2+\frac{8}{3}P^2k_1^2}}\right]^{-1} \tag{15.1-108}$$

$$\rho_{CV2}(E) = \frac{3}{8}\frac{k_2\sqrt{E_g^2+\frac{8}{3}P^2k_2^2}}{\pi^2P^2} \tag{15.1-109}$$

式中各字母具有通常所有的意义。m_{hh} 为重空穴有效质量；P 为动量矩阵元；E_g 为禁带宽度值。k_1 和 k_2 分别从

$$\hbar\omega = E_c - E_{hh} \tag{15.1-110}$$

$$\hbar\omega = E_c - E_{lh} \tag{15.1-111}$$

来解出。对于 $x=0.330$ 的 HgCdTe，8 K 和 300 K 时的联合态密度如图 15.1-49 所示，图中 ρ_{CV1} 用 ρ_1 标记，ρ_{CV2} 用 ρ_2 标记。ρ_1 是重空穴带与导带的联合态密度，ρ_2 是轻空穴带与导带的联合态密度，它们对温度的依赖关系很小，从图中还可看出，在波矢 k 从 $0\sim1\times10^5\ \mathrm{cm^{-1}}$ 之内，联合态密度从 0 急剧增加到 $10^{17}\ \mathrm{eV^{-1}cm^{-3}}$，以后随着 k 大幅度增长，联合态密度增加较为慢一些。因此当光子能量达到和超过 E_g 后，吸收急剧地从零增加到相当高的值，然后较平坦地增加。

再讨论光学矩阵元

$$M_j = \boldsymbol{a}\cdot M_{CV}(k)$$

$$M_{CV}(k) = \langle\psi_{Ck}|P|\psi_{Vk}\rangle \tag{15.1-112}$$

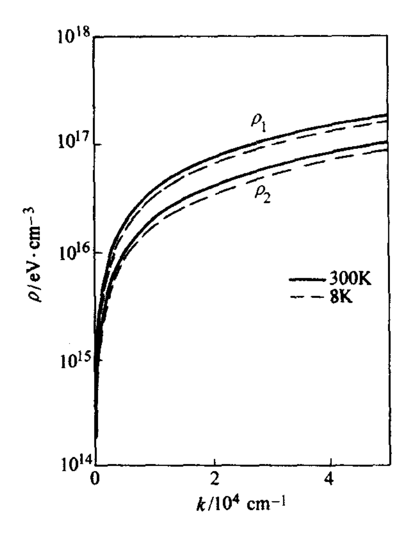


图 15.1-49　$x=0.330$ 的 HgCdTe 样品联合态密度—波矢关系

而 Kane 的动量矩阵元 P 定义为 $P = -\frac{i\hbar}{m_0}\langle S|P_z|Z\rangle$，因而

$$|M_j(0)|^2 = \frac{2m_0^2P^2}{3\hbar^2}$$

$$|M_j(k)|^2 = \frac{2m_0^2P^2}{3\hbar^2}[(a_cc_j+c_ca_j)^2+(a_cb_j-b_ca_j)^2] \tag{15.1-113}$$

在式（15.1-113）中，分母上的 3 是考虑方向的平均，分子上的 2 是考虑电子自旋。但在联合态密度的分析中已经考虑了自旋，因此在总的计算过程中只能考虑一次。式（15.1-113）中 j 指几个价带，a、b、c 是考虑微扰以后波函数表达式中的系数，由下式计算

$$\begin{cases} a_i = kp\left(E_i+\frac{2}{3}\Delta\right)/N \\ b_i = \frac{\sqrt{2}}{3}\Delta(E_i-E_g)/N \\ c_i = (E_i-E_g)\left(E_i+\frac{2}{3}\Delta\right)/N \end{cases} \tag{15.1-114}$$

此处 $i=1$、3，指导带和轻空穴带，对于重空穴带

$$a_2=0,\quad b_2=1,\quad c_2=0 \tag{15.1-115}$$

由于自旋轨道裂开带 $E_g+\Delta \gg \lambda_a$，积分累的有关数据，提光子能量，计算时可不予考虑。N 为归一化因子，使

$$a_i^2+b_i^2+c_i^2 = 1 \tag{15.1-116}$$

由式（15.1-114）所得系数值在图 15.1-49 中表示，它们对温度的依赖关系都很小。若在式（15.1-113）中令

$$T_{cj}^2 = [(a_cc_j+c_ca_j)^2+(a_cb_j-b_ca_j)^2] \tag{15.1-117}$$

当 $k=0$ 时，$T_{cj}^2=1$，k 增加时，T_{cj}^2 逐渐减小，这也是造成本征吸收带趋于平坦的因素之一。

于是从式（15.1-104）可以理论计算本征吸收光谱，并与实验上获得的本征吸收光谱比较。E_g 可由本征吸收光谱来确定，由理论曲线与实验曲线的最佳符合值，可以给出参数 P、m_{hh} 和 Δ。

要从上面的计算过程写出一个关于本征吸收系数的严格的解析表达式，不太容易。但可以在一定的近似条件下，作一些简化的分析。在前面关于联合态密度的表达式中，包含了发生光跃迁对应的波矢。在一般情况下，解得的波矢表达式是很复杂的。对于从重空穴带到导带的跃迁，如果符合如下近似条件

$$\sqrt{E_g^2+\frac{8}{3}P^2k_1^2} \gg \hbar^2k_1^2\left(\frac{1}{m_0}+\frac{1}{m_{hh}}\right) \tag{15.1-118}$$



则可以得到

$$\rho_{C\text{-hh}}(E) = \frac{1}{\pi^2}\times\frac{1}{P}\sqrt{\frac{3}{2}\hbar\omega(\hbar\omega - E_g)}\left[\frac{\hbar^2}{m_0}\left(1+\frac{m_0}{m_{hh}}\right)+\frac{4}{3}\frac{P^2}{(2\hbar\omega - E_g)}\right]^{-1} \quad (15.1\text{-}119)$$

$$\rho_{C\text{-lh}}(E) = \frac{3\sqrt{3}}{16\sqrt{2}}\times\frac{\hbar\omega}{\pi^2 P^3}\sqrt{\hbar^2\omega^2 - E_g^2} \quad (15.1\text{-}120)$$

在一定的近似条件下，T_{cj}^2 也可以写出解析式。对于从重空穴到导带的跃迁，

$$T_{c\text{-hh}}^2 = \frac{1}{2}\left[\left(1+\frac{8P^2k^2}{3E_g^2}\right)^{-\frac{1}{2}}+1\right] = \frac{\hbar\omega}{2\hbar\omega - E_g} \quad (15.1\text{-}121)$$

对于从轻空穴到导带的跃迁

$$T_{c\text{-lh}}^2 = \frac{1}{3}+\frac{2}{3}\left(\frac{E_g}{\hbar\omega}\right)^2 \quad (15.1\text{-}122)$$

于是从式（15.1-105）可以获得吸收系数，总的吸收系数为重空穴带和轻空穴带的贡献之和

$$\alpha = \alpha_{hh} + \alpha_{lh} \quad (15.1\text{-}123)$$

简化后可以写出

$$\alpha_{hh} = \frac{\sqrt{3/2}}{137n}\times\frac{1}{P}\times\frac{\sqrt{\hbar\omega}\sqrt{\hbar\omega - E_g}}{1+\frac{m_0^*}{m_0}\left(1+\frac{m_0^*}{m_0}\right)\left(\frac{2\hbar\omega}{E_g}-1\right)}$$

$$\alpha_{lh} = \frac{1}{137\sqrt{6}n}\times\frac{1}{4P}\left[1+2\left(\frac{E_g}{\hbar\omega}\right)^2\right]\sqrt{\hbar^2\omega^2 - E_g^2} \quad (15.1\text{-}124)$$

式中，m_{hh} 是重空穴有效质量；P 是动量矩阵元；m_0^* 是导带底电子有效质量，与禁带宽度和动量矩阵元有关。

一般说来，对于直接允许跃迁的情况，吸收系数可以写为

$$\alpha = Af(\hbar\omega)(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (15.1\text{-}125)$$

式中，A 为系数；$f(\hbar\omega)$ 为关于 $\hbar\omega$ 的一个增函数。

通过理论计算吸收光谱与实验吸收光谱比较，就可以得到能带参数。计算结果已经在前面有所表示。计算时禁带宽度从实验测得的吸收光谱而定，即取吸收曲线从吸收边终了开始转弯的区域的光子能量为 E_g。在与实验吸收光谱的比较计算中取动量矩阵元 P 为 8×10^{-8} eV·cm；重空穴有效质量 $m_{hh}=0.55m_0$；自旋轨道裂距 $\Delta=1$ eV；计算所得曲线与实验结果符合较好。

3.3.3 本征吸收光谱的表达式

（1）吸收边

本征吸收光谱的低能量端是陡峭上升的吸收边，吸收边能量的上方是缓慢上升的本征吸收带。先讨论吸收边的表达式。

Urbach 曾在 1953 年一篇仅半页的文章中指出 AgBr 的吸收系数符合

$$\frac{\mathrm{d}\lg\alpha}{\mathrm{d}\nu} = -\frac{1}{kT}$$

的指数关系，并指出 AgCl、Ge、CdS 及 TiO_2 也符合此规则。1957 年 Martiessen 对碱金属卤化物 KBr 进行了进一步研究，从上式出发，写出了公式

$$\alpha = \alpha_0\exp\left[\frac{\sigma(E - E_0)}{k_B T}\right] \quad (15.1\text{-}126)$$

从式中可见，当 $E=E_0$ 时，$\alpha=\alpha_0$，与温度无关。在对数图上，（E_0，$\lg\alpha_0$）正是不同温度吸收边的聚焦点。后来，Marple 等发现 CdTe 等Ⅱ-Ⅵ族化合物也符合这一规律。

实验发现 HgCdTe 的本征吸收边符合 Urbach 指数规则。从上一节中组分为 $x=0.443$ 的 HgCdTe 样品从液氮温度到室温的吸收光谱，可以看出不同温度下的吸收边向低能侧延长线相交于一点，$E_0=0.441$ eV，$\alpha_0=10$。这一现象对不同组分的 HgCdTe 样品都可以发现。表 15.1-10 列出了不同组分样品吸收边聚焦点的 E_0 和 α_0 值。

表 15.1-10 吸收边聚焦点坐标值和 E_0 和 α_0

X	0.200	0.264	0.276	0.330	0.344	0.362	0.366	0.416	0.443
E_0/eV	−0.0124	0.089	0.1178	0.255	0.214	0.285	0.304	0.397	0.441
α_0 /cm^{-1}	1.5×10^{-4}	10^{-3}	2.4×10^{-3}	4×10^{-2}	10^{-4}	1.4×10^{-1}	3×10^{-1}	1.1	10

此外，对 $x=0.19$ 样品 $E_0=0.0148$ eV，$\alpha_0=10^{-4}$ cm^{-1}。把 E_0 对 x 的关系画在图 15.1-43 中，E_0 与 x 有线性关系

$$E_0(\text{eV}) = -0.355 + 1.77x \quad (15.1\text{-}127)$$

同时 $\ln\alpha_0$ 对 x 也有线性关系

$$\ln\alpha_0 = -18.5 + 45.68x \quad (15.1\text{-}128)$$

当 EE_g 时 $\alpha=\alpha_g$，即

$$\alpha\alpha_g = \alpha_0\exp[\sigma(E_g - E_0)/k_B T] \quad (15.1\text{-}129)$$

从此式可以解出斜率 σ/kT 为

$$\frac{\sigma}{k_B T} = \frac{\ln\alpha_g - \ln\alpha_0}{E_g - E_0} \quad (15.1\text{-}130)$$

式中，E_g 由式（15.1-59）表示；E_0 和 $\ln\alpha_0$ 分别由式（15.1-127）和式（15.1-128）表示。α_g 是禁带宽度能量处的吸收系数。则由式（15.1-126）可以计算出不同组分样品在不同温度下的吸收边斜率。

在室温下 $x=0.170\sim0.443$ 的 HgCdTe 样品的实验本征吸收光谱和计算得到的吸收曲线上一节图 15.1-45 所示。从图上可以看到吸收边开始改变斜率的位置大约在 1 600 ~ 3 500 cm^{-1}之间。把这 8 个样品的组分、300 K 下的禁带宽度值 E_g，以及禁带宽度能量处的吸收系数 α（E_g）列在表 15.1-11 中。

表 15.1-11 室温下不同组分样品的 E_g 和 α（E_g）

x	0.170	0.200	0.226	0.276	0.330	0.366	0.416	0.443
E_g/eV	0.124	0.161	0.205	0.273	0.347	0.396	0.470	0.507
α/E_g /cm^{-1}	1 400	1 600	1 750	2 150	2 450	2 650	2 700	2 850

根据表 15.1-11 的数据 α（E_g）与组分 x 的关系由图 15.1-50 表示，并可用来计算。该式适用于 $x=0.170\sim0.443$，300 K。

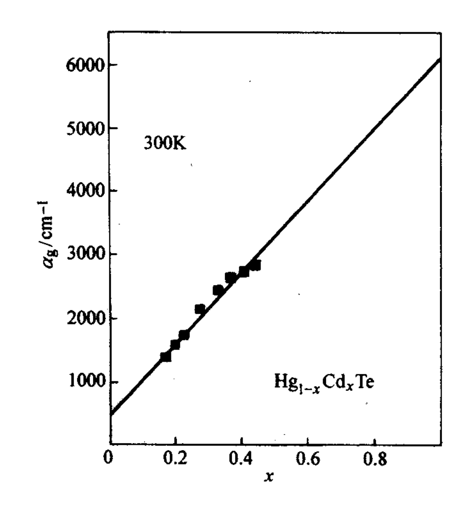


图 15.1-50 α（E_g）与 x 的关系

$$\alpha_g = 500 + 5\,600x \quad (15.1\text{-}131)$$



如果把该式外推到 $x=l$，则 $\alpha_g=6\,100\ \mathrm{cm}^{-1}$ 与 CdTe 本征吸收光谱数据一致。在其他温度下 α_g 与 x 的关系式可以表达为

$$\alpha_g=-65+1.88T+(8\,694-10.31T)x \qquad (15.1\text{-}132)$$

于是可以把碲镉汞吸收边的计算公式写为：

当 $E<E_g$ 时

$$\alpha=\alpha_0\exp[\sigma(E-E_0)/k_BT] \qquad (15.1\text{-}133)$$

式中

$$\begin{aligned}
\ln\alpha_0&=-18.5+45.68x\\
E_0&=-0.355+1.77x\\
\sigma/k_BT&=(\ln\alpha_g-\ln\alpha_0)/(E_g-E_0) \qquad (15.1\text{-}134)\\
\alpha_g&=-65+1.88T+(8\,694-10.31T)x\\
E_g(x,T)&=-0.295+1.87x-0.28x^2+(6-14x+3x^3)(10^{-4})T+0.35x^4
\end{aligned}$$

关于吸收边还有几个不同的表达式，但形式上都是指数规律，其中参数有些不同。

(2) 本征吸收带的解析表达式

在本征吸收光谱低能量端陡峭的吸收边能量的上方，是缓慢上升的本征吸收带，也称为 Kane 区域。

带带跃迁吸收系数的计算过程如前面所述，计算是严格的，但不容易写出一个解析表达式。因此写出一个计算窄禁带半导体碲镉汞本征吸收带的解析表达式是很有意义的。Anderson 根据 Kane 模型推导了在本征吸收区 α 与 $\hbar\omega$ 的关系式。吸收边以上的光吸收包括重空穴带和轻空穴带跃迁两部分的贡献，在假定禁带宽度远小于价带自旋—轨道分裂 ($E_g\ll\Delta\approx1$ eV) 的情况下，并假定 $2-\frac{E_g}{\hbar\omega}\gg\frac{3}{4}\frac{\hbar^2}{m_0}\frac{\hbar\omega-E_g}{P^2}\left(1+\frac{m_0}{m_{hh}}\right)$，获得吸收系数与光子能量的关系用公式表示即为

$$\alpha_{lh}=\frac{1+2(E_g/\hbar\omega)^2}{137\sqrt{6}\sqrt{\varepsilon_\infty}}\times\frac{\sqrt{\hbar^2\omega^2-E_g^2}}{4P}BM_{lh}$$

$$\alpha_{hh}=\frac{1}{137\sqrt{\varepsilon_\infty}}\times\frac{\sqrt{3/2}}{P}\sqrt{\hbar\omega(\hbar\omega-E_g)}\,BM_{hh}\left[1+\frac{3}{4}\frac{\hbar^2E_g}{m_0P^2}\left(1+\frac{m_0}{m_{hh}}\right)\left(\frac{2\hbar\omega}{E_g}-1\right)\right] \qquad (15.1\text{-}135)$$

式中，BM_{lh} 和 BM_{hh} 分别为轻、重空穴带的 Berstein-Moss 因子，与费密能级有关

$$BM_{lh}=\frac{1-\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)}{\left[1+\exp\left(-\frac{\hbar\omega+E_g-2E_F}{2k_BT}\right)\right]\left[1+\exp\left(1-\frac{\hbar\omega-E_g+2E_F}{2k_BT}\right)\right]}$$

$$BM_{hh}=\frac{1-\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)}{\left[1+\exp\left(-\frac{E_F+(\hbar^2k_\omega^2/2m_{hh})}{k_BT}\right)\right]\left[1+\exp\left(-\frac{\hbar\omega-E_F-(\hbar^2k_\omega^2/2m_{hh})}{k_BT}\right)\right]}$$

$$k_\omega^2=\frac{\frac{4P^2}{3}+\frac{\hbar^2E_g}{m_0}\left(1+\frac{m_0}{m_{hh}}\right)\left(\frac{2\hbar\omega}{E_g}-1\right)}{\frac{\hbar^4}{m_0^2}\left(1+\frac{m_0}{m_{hh}}\right)^2}\left[1-\sqrt{1-\frac{\frac{4\hbar^4}{m_0^2}\left(1+\frac{m_0}{m_{hh}}\right)^2\hbar\omega(\hbar\omega-E_g)}{\left[\frac{4P^2}{3}+\frac{\hbar^2E_g}{m_0}\left(1+\frac{m_0}{m_{hh}}\right)\left(\frac{2\hbar\omega}{E_g}-1\right)\right]^2}}\right] \qquad (15.1\text{-}136)$$

总的吸收系数为

$$\alpha=\alpha_{lh}+\alpha_{hh} \qquad (15.1\text{-}137)$$

人们在实际应用时希望有比较简洁的表达式。对具有抛物能带的半导体材料，其本征光吸收系数与光子能量的平方根成正比

$$\alpha=A(E-E_g)^{1/2} \qquad (15.1\text{-}138)$$

但是这种平方根规律对于 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料并不适用。实际上，Chu 等给出一系列碲镉汞不同组分的薄样品在不同温度下的吸收光谱，不仅测量到吸收边，而且测量到本征吸收带，并且从实验结果推得，可以用一种指数平方根规律来描述本征吸收系数 α 与 E_g 的关系，即

$$\alpha=\alpha_g\exp[\beta(E-E_g)]^{1/2} \qquad (15.1\text{-}139)$$

式中，参数 β 与组分 x 及温度 T 有关

$$\beta(T,x)=-1+0.083T+(21-0.13T)x \qquad (15.1\text{-}140)$$

式 (15.1-139) 的意义是，当 $E=E_g$ 时，$\alpha=\alpha_g$，本征吸收区与带尾区在 E_g 点衔接。当 $E>E_g$ 时，吸收系数将随能量的增加而按指数规律上升，其指数项与能量的平方根成正比。

这一表达式可以用于材料器件的设计和分析。同时，关于碲镉汞 pn 结光电二极管的负荧光现象也进一步验证了 Chu 等提出的本征吸收系数表达式。在光电二极管处于热平衡情况下，从外界吸收的辐射等于器件接收外界辐射后的光学反射和透射加上器件向外界发送的辐射。如果加上正偏压，电子和空穴浓度增加，向外辐射增加，器件向外发送能量，相当于 LED。如果加上负偏压，电子和空穴浓度降低，向外辐射减少，器件就会从外界吸收能量，成为一个冷源。美国海军研究实验室、雷松公司、洛克韦尔科学中心都以短波和中波 HgCdTe 光电二极管器件为样品研究了这一现象。

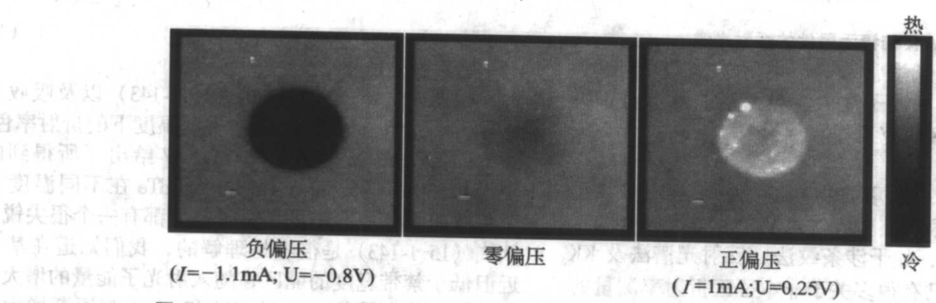


图 15.1-51　1 mm 尺寸的碲镉汞器件在饱和负偏压、零偏压和正偏压情况下的热成像图 热像仪采用 64×64 元 InSb 3～5 μm 波段焦平面探测器



用红外热像仪对器件的成像图 15.1-51。可以清楚地看到正偏压情况下器件是热体、负偏压情况下器件是冷体。这一现象可以用于制作大规模红外焦平面器件的冷屏；用于焦平面红外探测器敏感元非均匀性校准；也可以用于制作宽带的红外光谱源；以及模拟红外图像的二维列阵元。

Lindle 等人定量地对器件的负荧光辐射进行测量和计算。图 15.1-52 是在 296 K 温度和饱和电流 3.3 mA 下测量的（实线）和计算的（虚线）负荧光光谱。计算采用的公式是普朗克黑体辐射定律和比辐射率公式。负荧光辐射是普朗克黑体辐射 M 与比辐射率的乘积。

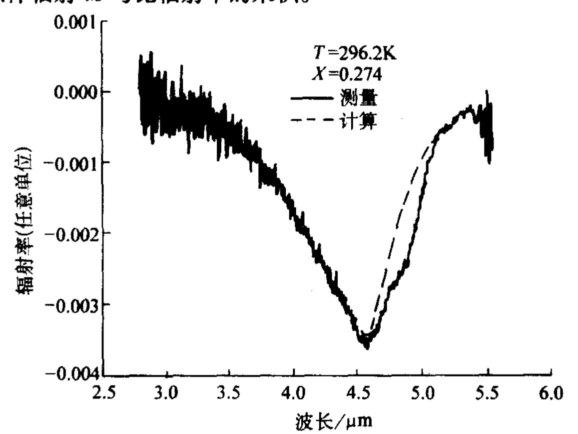


图 15.1-52 碲镉汞器件在 296 K 温度和饱和电流 3.3 mA 下测量的（实线）和计算的（虚线）负荧光光谱

$$\varepsilon(\lambda, T) = (1 - R(\lambda, T))(1 - e^{-\alpha(\lambda, x, T)d}) \quad (15.1\text{-}141)$$

$$M(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \times \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (15.1\text{-}142)$$

式中，R 是反射率；d 是厚度；λ 是波长；T 是温度；h 是普朗克常数；k 是玻尔兹曼常数，此外，式中只有一个参数 α（λ, x, T），是碲镉汞本征吸收系数采用 Chu 等得到的指数平方根表达式。从图上可以看到计算与实验符合很好。同时他们还用此表达式计算了透射光谱与实验测量结果非常符合，见图 15.1-53。

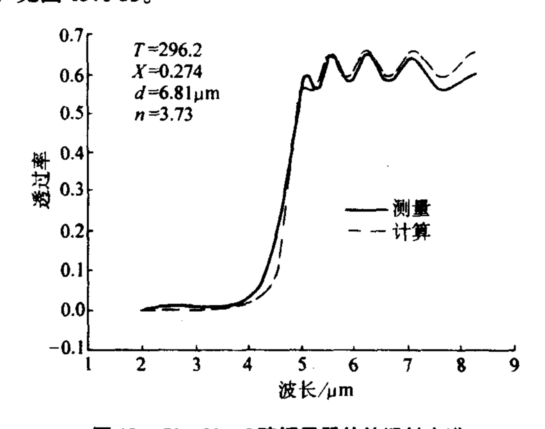


图 15.1-53 296 K 碲镉汞器件的透射光谱

关于窄禁带半导体光学常数、吸收系数、吸收带尾、BM 移动以及工艺过程例如离子注入、界面互扩散等对于吸收光谱的影响，还有许多研究工作。

3.3.4 折射系数的色散

折射率是 HgCdTe 的一个重要物理参数，它与组分、温度以及波长均有关，有很多实验方法可测量非本征区（低于 E_g 能量范围）的折射率，如干涉条纹法、反射光谱法及 KK 关系法等。迄今为止，已有很多关于非本征区折射率测量的报导。Finkman 等曾根据测量到的不同组分碲镉汞的透射光谱在透射区的干涉条纹的周期，计算折射率，从而获得吸收边以下自由载流子吸收区域波长范围的折射率色散。刘坤等根据薄样品的透射光谱和 Kronig-Kramer（KK）关系来计算禁带宽度附近的折射率，并由此建立一个适用范围更广的经验公式。

由 KK 关系求解折射率必须有较完整的吸收光谱，包括本征吸收区、指数吸收区、自由载流子吸收区以及声子吸收区的吸收光谱，其中以本征吸收尤为重要，因此样品要足够薄以便获得本征区透射光谱，进而求出本征吸收系数。褚君浩等人测量量了不同组分（$x = 0.170 \sim 0.443$）和不同厚度（$d = 2.5 \sim 8$ μm）HgCdTe 薄样品的变温透射光谱，获了吸收系数高达 8 000 cm^{-1} 的吸收光谱。图 15.1-54 是一块 HgCdTe（$x = 0.362$，$d = 7$ μm）薄样品的典型变温吸收光谱，从图中可以看出得到的吸收光谱包括两部分：较陡峭的指数吸收边和较平坦的本征吸收区。

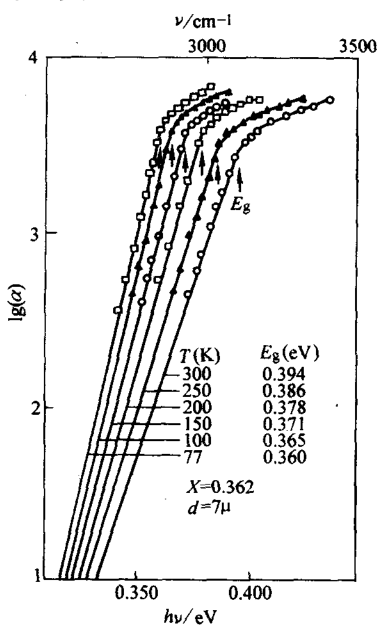


图 15.1-54 HgCdTe 变温吸收光谱（$x = 0.362$，$d = 7$ μm）

根据指数吸收规律，可将吸收光谱以 lg（α）～λ 形式画出并将之外推到短波区。根据 KK 关系式（15.1-83）便可从吸收光谱求得波长 λ 处光学折射率，从而得到折射率。考虑到自由载流子吸收系数 1～10 cm^{-1} 量级，声子吸收区远离被研究范围，认为自由载流子及声子吸收对禁带宽度附近折射率的贡献较小，可以忽略，由 0～20 μm 波区内的吸收光谱就能较准确地求得折射率，短波处的吸收光谱是通过指数外推得到的。由公式（15.1-83）计算折射率的另一问题就是计算奇点附近的积分，一般可在复平面上解出，也可认为不定积分在奇点处的值等于其在奇点左和右临近点值的平均，式（15.1-93）也可写成以下形式

$$n(\nu) = 1 + \frac{c}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{d\alpha(\nu')}{d\nu'} \lg\left(\frac{\nu' + \nu}{\nu - \nu}\right) d\nu' \quad (15.1\text{-}143)$$

其中，ν' 和 ν 是频率。

根据式（15.1-92）或式（15.1-143）以及吸收光谱，就可导出不同组分的 HgCdTe 在不同温度下的折射率色散关系。图 15.1-55、图 15.1-56 和图 15.1-57 给出了所得到的组分分别为 0.330、0.362 和 0.416 的 HgCdTe 在不同温度下的折射率色散曲线。从图中可见每条曲线都有一个很尖锐的峰，这从式（15.1-143）是很容易理解的，我们知道在禁带宽度附近但低于禁带宽度的能区，随入射光子能量的增大，吸收系数增加很快，因此 $d\alpha(\nu')/d\nu'$ 和 $n(\lambda)$ 都逐渐增大；当光子能量大于 E_g 时，吸收系数增加的速率降低，变得平坦，



$d\alpha(\nu')/d\nu'$ 在 E_g 处出现拐点，所以折射率值大到一峰值后逐渐阵低，由此峰位可准确地确定禁带宽度。

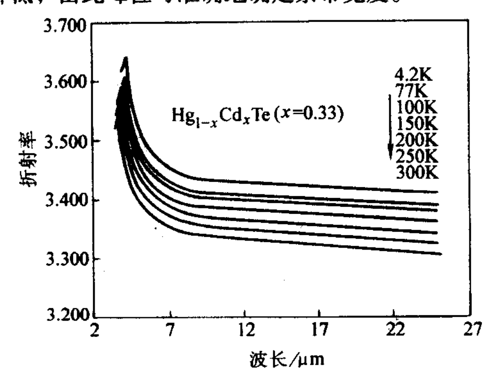


图 15.1-55　折射率色散关系（$x=0.330$）

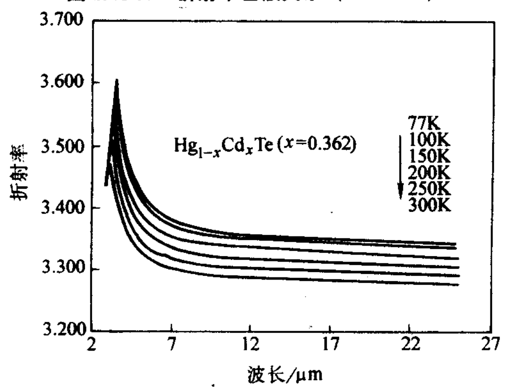


图 15.1-56　折射率色散关系（$x=0.362$）

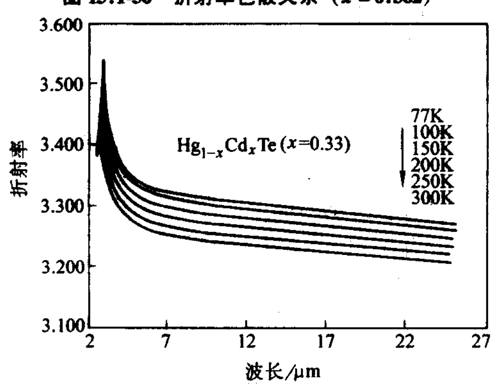


图 15.1-57　折射率色散关系（$x=0.416$）

从图中可见折射率的另一个特点是它具有负温度系数，因为 HgCdTe 禁带宽度具有正温度系数，随着温度升高，吸收边移向短波，由式（15.1-143）得到的折射率将减小，所以在折射率色散关系中出现了负温度效应。通过拟合实验效据，发现可用一经验公式描述 HgCdTe 折射率的温度、波长、组分依赖关系：

$$n(\lambda,T)^2 = A + B/[1-(C/\lambda)^2] + D\lambda^2 \qquad (15.1\text{-}144)$$

式中，A、B、C、D 是一组与组分 x、温度 T 相关的参数

$$A = 13.173 - 9.852x + 2.909x^2 + 10^{-3}(300-T)$$
$$B = 0.83 - 0.246x - 0.0961x^2 + 8\times10^{-4}(300-T)$$
$$C = 6.706 - 14.437x + 8.531x^2 + 7\times10^{-4}(300-T)$$
$$D = 1.953\times10^{-4} - 0.00128x + 1.853\times10^{-4}x^2 \qquad (15.1\text{-}145)$$

根据式（15.1-144）和式（15.1-145），计算了不同组分 HgCdTe 在不同温度下的折射率色散曲线，如图 15.1-58a 和图 15.1-58b 实线所示，点线实验结果；虚线是由 Jensen Torabi 模型计算得到的结果，可见经验式（15.1-144）和式（15.1-145）很好地解释了组分为 0.34、0.38 和 0.54 的 HgCdTe 在 77 K 的折射率以及组分为 0.205、0.390 和 1.00 的 HgCdTe 在室温的折射率；而与 JT 模型结果有较大差异．由式（15.1-144）和式（15.1-145）可以预言，HgCdTe 折射率在离禁带宽度较近的波段变化很大，在离禁带宽度较远的波区变化较慢；而 JT 模型却认为 HgCdTe 折射率在禁带宽度附近一个较宽的波区变化都很大，此结果与 JT 模型的差异原因主要在于 Jensen 在计算中采用了不同的参数，如用 J. Calas 公式来计算禁带宽度并认为不同组分的 HgCdTe 有相同的电子浓度。

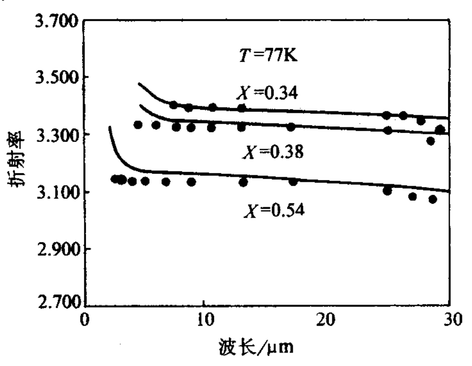


图 15.1-58a　不同 HgCdTe 在 77 K 时的折射率色散关系（$x=0.330$）

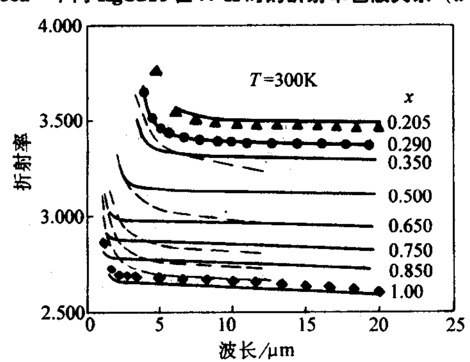


图 15.1-58b　不同 HgCdTe 在 300 K 时的折射率色散关系（$x=0.330$）

要准确确定 HgCdTe 禁带宽度不是一件易事，迄今已有多个经验公式可用，其中以 CXT 公式（15.1-59）和 HSC 公式［式（15.1-56)］较准确。由于折射率色散谱中尖锐的峰位正好对应于禁带宽度，因而由该峰位可准确地确定禁带宽度。如能在实验上直接测定折射率并发现峰位，则也可获得禁带宽度的实验值。

刘坤等得到的是吸收边附近的折射率的色散。在禁带宽度以上部分就很难从 KK 关系根据吸收光谱计算得到折射率。要想得到禁带宽度能量以上折射率的实验测量值，最可靠的方法是利用红外椭圆偏振光谱测量，直接获得材料的光学常数值。黄志明等人进行了这样的测量。在室温下得到若干种组分碲镉汞在禁带宽度能量以上的折射率测量结果。具体分析在下面的章节中给出。

3.4　晶格振动光谱

3.4.1　晶格振动反射光谱

反射光谱方法是研究极性晶体晶格振动最常用的一种实验方法。可以通过介电函数用经典色散理论来分析实验远红外反射光谱，它把晶体当作由若干个阻尼谐振子组成的体系，因而在混晶声子常模频率区域，介电函数

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon_{inter} + \Delta\varepsilon_{phonon} + \Delta\varepsilon_{intra} \qquad (15.1\text{-}146)$$



可以写成

$$\varepsilon(\omega)=\varepsilon_\infty^*+\sum_j\frac{S_j\omega_{TO,j}^2}{\omega_{TO,j}^2-\omega^2-i\omega\Gamma_j}-\omega_P^2\varepsilon_\infty\times\frac{1}{\omega^2+i\Gamma_P\omega} \tag{15.1-147}$$

而反射系数则可写为

$$R(\omega)=\left[\frac{\varepsilon^{1/2}(\omega)-1}{\varepsilon^{1/2}(\omega)+1}\right]^2=\frac{[n(\omega)-1]^2+k^2(\omega)}{[n(\omega)+1]^2+k^2(\omega)} \tag{15.1-148}$$

$$\varepsilon'(\omega)=n^2(\omega)-k^2(\omega)$$
$$\varepsilon''(\omega)=2n(\omega)k(\omega) \tag{15.1-149}$$

式（15.1-147）中，第一、二项为 $\varepsilon_\infty+\Delta\varepsilon_{inter}=\varepsilon_\infty^*$，为考虑到带间跃迁贡献的等效光频介电常数。如果不考虑带间跃迁的贡献，则直接用高频介电常数。第三项为晶格振动对介电函数的贡献，S_j、ω_{TO}、j 和 Γ_j 分别为第 j 个振子的强度、频率和阻尼常数，第四项为等离子振荡量子对介电函数的贡献

$$\omega_P^2=\frac{4\pi ne^2}{m^*\varepsilon_\infty} \tag{15.1-150}$$

为等离子振荡频率，Γ_P 为其阻尼常数。选择和调节振子数目及有关参数 ω_{TO}、S、Γ 可按式（15.1-147）、式（15.1-148）用算得和实验反射光谱一致的拟合曲线。

$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 中 Te 占据阴离子格点，Hg 和 Cd 占据阳离子格点，因此可以看成是 $(CdTe)_x$ $(HgTe)_{1-x}$ 混晶，在这样的晶体中存在着类 CdTe 的 LO、TO“声子”，存在着类 HgTe 的 LO、TO“声子”。对半导体 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 混晶，反射光谱研究表明，其光学声子最突出的特征是双模行为。Baars 测量了不同组分 HgCdTe 的远红外的反射光谱，如图 15.1-59 所示。Nimtz 测量了 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 反射光谱，如图 15.1-60 所示。利用式（15.1-146）来拟合反射光谱。假定存在类 CdTe 光学声子模与类 HgTe 光学声子模，可以获得声子频率等参数。HgCdTe 高频介电常数，如图 15.1-61 所示。

在图 15.1-60 中，看到在 4.2 K 时，HgCdTe 反射光谱的类 CdTe 反射带有分裂现象，这一现象 Vodopyanov 等人的实验结果中已经发现，起因于阳离子亚晶格中 Hg、Cd 离子的“团聚”（clustering）效应，即每种阳离子择优选取同种离子为最近邻阳离子的效应，如图 15.1-62 所示。在图中位于 125 cm^{-1} 的反射峰是类 HgTe 反射带，位于 155 cm^{-1} 左右的反射峰是类 CdTe 的反射带。从组分 x 的变化可以看出两个峰的相对强度的变化。在 $x=0.48$ 时，两个峰高几乎相同。在 $x=1$ 时，位于 125 cm^{-1} 的类 HgTe 反射带消失，则留下位于 155 cm^{-1} 左右类 CdTe 反射带。从图中可以看出类 CdTe 反射带的分裂现象。同时在 Raman 光谱中除了类 HgTe 的 LO 声子和类 CdTe 的 LO、TO 声子以外，在 TO_{CdTe} 与 LO_{CdTe} 频率之间的范围存在着几个有可能是“团聚”效应引起的振动模。

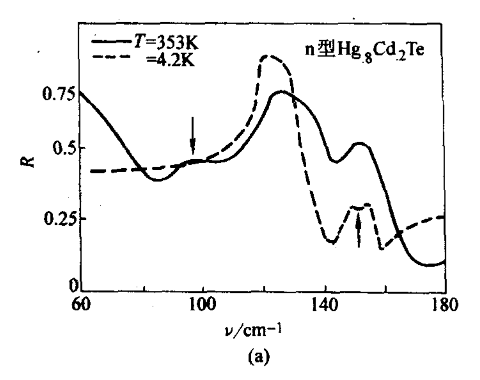


图 15.1-60　n 型 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 的反射光谱

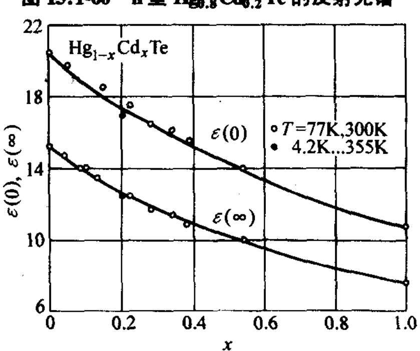


图 15.1-61　图中高频介电常数可以用 $\varepsilon(\infty)=16.19-14.52x+11.06x^2-4.24x^3$ 来表达。该式可用于 $0<x<1$，$4.2\text{ K}<T<300\text{ K}$

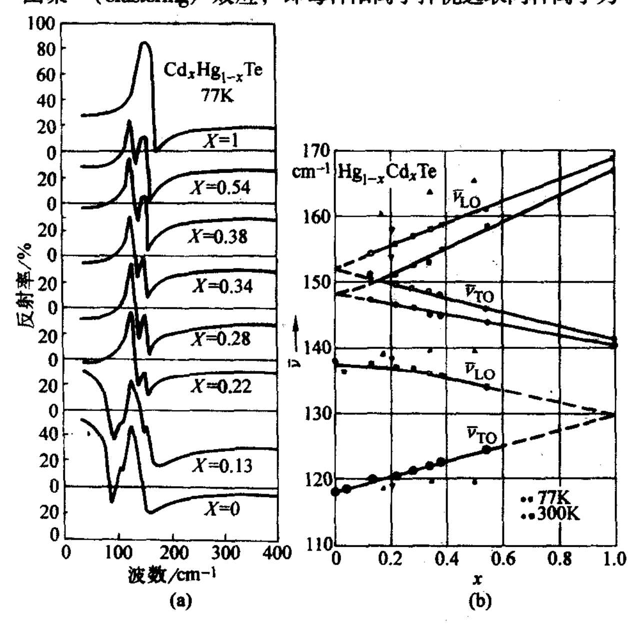


图 15.1-59　(a) 77 K 温度下不同组分的 HgCdTe 的反射光谱 (b) 在 77 K 和 300 K 温度下 HgCdTe 中的纵光学声子和横光学声子的组分依赖关系

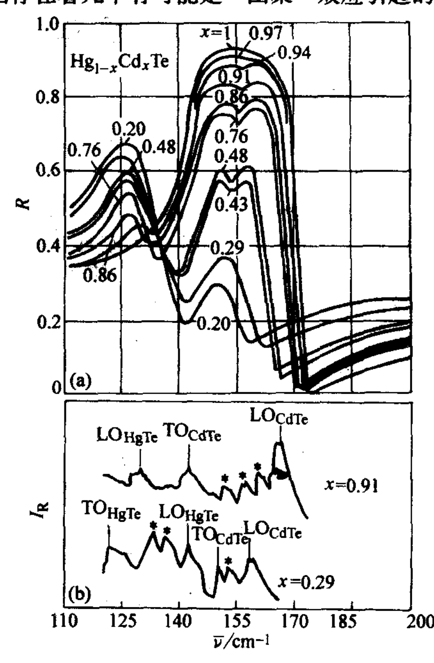


图 15.1-62　在 85 K 温度下，不同组分的 HgCdTe 的远红外反射光谱（a）和 Raman 散射光谱（b）



沈学础和褚君浩，在 4.2～300 K 的温度范围和 15～400 cm^{-1} 的波数范围内研究了 $x=0.18$ 到 0.45 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 混晶的反射光谱。除观察到了类 CdTe 反射带的精细结构外，还观察到类 HgTe 反射带的复杂结构，研究了这种结构和样品组分及测量温度的关系。用经典赝谐振子模型拟合了实验反射谱，并由此获得了 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的光学常数和有关反射谱结构可能物理起源结论。将类 CdTe 带的精细结构主要归结为上述团聚效应，而类 HgTe 带的复杂结构主要归诸为等离子振荡量子— LO 声子耦合的效应。

实验采用的样品如表 15.1-12 所述。反射光谱的实验测量采用 Bruker IFS-Ⅲ4 远红外傅里叶变换光谱仪在近正入射和非偏振光情况下进行。波数范围为 15～400 cm^{-1}，分辨率为 1 cm^{-1}。和光谱仪匹配的液氦杜瓦系统可测量 4.2～300 K 温度范围内的实验反射光谱。

表 15.1-12　样品组分、禁带宽度和载流子浓度等参数

编号	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
组分 x	0.45	0.33	0.27	0.20	0.18
厚度 $d/\mu m$	380	290	880	435	190
禁带宽度 $E_{g300\,K}/eV$	0.518	0.344	0.260	0.167	0.148
载流子浓度 n_{77K}/cm^{-3}	1.14×10^{14}	7.6×10^{15}	1.2×10^{14}	1.6×10^{15}	6.6×10^{15}

图 15.1-63 和图 15.1-64 给出不同温度下 80～220 cm^{-1} 波数范围内 $x=0.45$ 和 $x=0.18$ 的两个典型样品的远红外反射光谱的测量结果。图中数据点代表测量结果，在光谱的高频端样品透明和半透明波段，考虑了多次反射效应后对实验数据的修正。曲线为根据多振子模型综合计算的结果。图 15.1-63 和图 15.1-64 以及其他样品的测量结果表明，在声子常模频率区域，$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 混晶存在两个主要的反射带，即类 Cd Te 的 LO－TO 反射带和类 HgTe 的 LO－TO 反射带。除此而外，图 15.1-63 表明，对 $x=0.45$ 的样品，可以观察到位于波数 150 cm^{-1} 附近的类 CdTe 反射带的精细结构，随着温度的下降由于线宽变窄，这种结构愈益明显。但对 $x=0.18$ 的样品，如图 15.1-64 所示。直到 4.5 K 还不能直接观察到类 CdTe 带的精细结构，并且其表观强度随温度降低而减弱。综合所有样品的实验结果可知，在该实验所研究过的组分和温度范围内，x 值愈大，测量温度愈低，则愈容易算

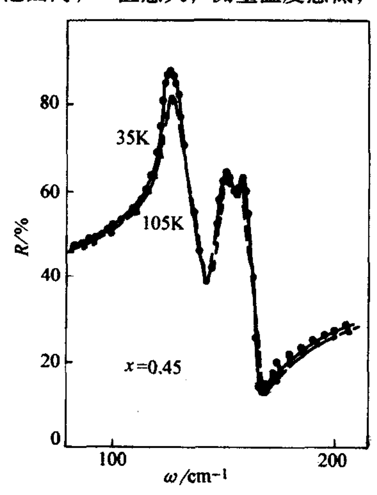


图 15.1-63　不同温度下 $x=0.45$ 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 样品的远红外反射光谱。图中线条—35 K，——105 K 是多振子模型计算结果；数据点为 35 K 和 105 K 下的反射光谱实验值，在高频端的数据点已经考虑了多次反射修正（在样品透明和半透明波段）

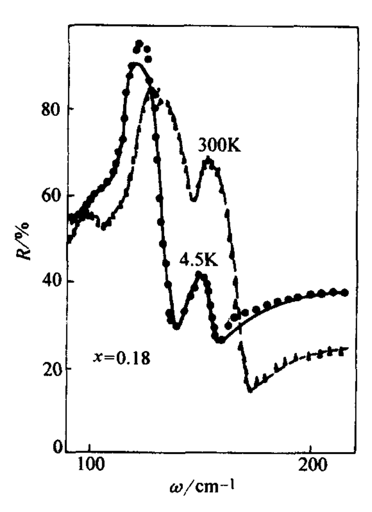


图 15.1-64　不同温度下 $x=0.18$ 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 样品的远红外反射光谱。图中线条 4.5 K、300 K 是多振子模型计算结果；数据点为 35 K 和 105 K 下的反射光谱实验值，在高频端的数据点已经考虑了多次反射修正（在样品透明和半透明波段）

直接观察到类 CdTe 反射带的结构。$x=0.18$ 的 HgCdTe 样品实验反射光谱的另一个显著特点是室温下位于波数 130 cm^{-1} 附近的类 HgTe 反射带明显地显示出复杂结构，这种复杂结构随温度下降而渐趋消失。

计算表明，如果采用通常的双振子模型，可以给出混晶的两个主要的反射带，但不能解释类 CdTe 带的分裂和其他精细结构。采用多振子模型，即除上述两个主要振子外，附加若干较弱的振子，则可以获得和实验结果符合最佳的拟合反射曲线。

从拟合计算可以获得 HgCdTe 远红外光学常数。根据前面讨论的介电函数理论，介电函数的虚部 $\varepsilon''(\omega)$ 和实部 $\varepsilon'(\omega)$ 可以表述为

$$\begin{cases}\varepsilon''(\omega)=\Delta\varepsilon''_{inter}+\sum_j\dfrac{S_j\omega_{TO,j}^2\Gamma_j\omega}{(\omega_{TO,j}^2-\omega^2)+\Gamma_j^2\omega^2}-\dfrac{\omega_P^2\varepsilon_\infty\omega^2}{\omega^2+\Gamma_P^2\omega^2}\\ \varepsilon'(\omega)=\varepsilon_\infty+\Delta\varepsilon'_{inter}+\sum_j\dfrac{S_j\omega_{TO,j}^2(\omega_{TO,j}^2-\omega^2)}{(\omega_{TO,j}^2-\omega^2)+\Gamma_j^2\omega^2}+\dfrac{\omega_P^2\varepsilon_\infty\Gamma_P\omega}{\omega^4+\Gamma_P^2\omega^2}\end{cases}\tag{15.1-151}$$

式中，$\Delta\varepsilon''_{inter}$ 用经验式；$\Delta\varepsilon'_{inter}$ 近似为一常数 S_j；ω_{TO}、Γ_j 分别为第 j 个横模振子的振子强度频率和阻尼常数。从反射光谱的拟合计算得到这些参数的最佳符合值后，就可同时得到 $\varepsilon'(\omega)$ 和 $\varepsilon''(\omega)$ 谱，从而还可计算复折射系数

$$\tilde{n}=\sqrt{\varepsilon(\omega)}=n+ik$$
$$n=\sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2+\varepsilon''^2}+\varepsilon'}{2}}\tag{15.1-152}$$
$$k=\sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2+\varepsilon''^2}-\varepsilon'}{2}}$$

这样就得到了 HgCdTe 半导体的复介电函数谱以及复折射系数谱，即给出了折射率 n 和消光系数 k 等有用的光学常数。图 15.1-65 和图 15.1-66 给出了 $x=0.18$ 的 HgCdTe 样品介电函数谱的虚部 $\varepsilon''(\omega)$ 和 $\mathrm{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]=\varepsilon''(\omega)/(\varepsilon'^2+\varepsilon''^2)$。$\varepsilon''(\omega)$ 所示曲线的峰值和结构给出了诸光学声子的横模频率 $\omega_{TO,j}$，$\mathrm{Im}[-1]/\varepsilon(\omega)]$ 曲线的诸峰值和折点则给出诸学声子的纵模频率 $\omega_{LO,j}$，它们的位置分别如图 15.1-65、图 15.1-66 中的箭头标出。图 15.1-67 和图 15.1-68 则分别给出从实验反射光谱求得的不同温度下 $x=0.18$ 的 HgCdTe 的远红外折射率和消光系数的色散曲线。

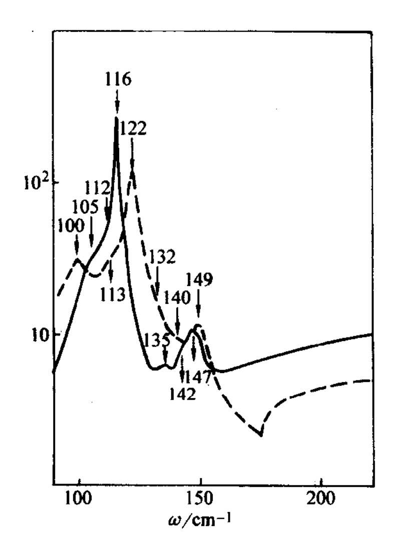


图 15.1-65 4.5 K（实线）和 300 K（虚线）温度下 $Hg_{1-x}Cd_xTe$（$x=0.18$）样品介电函数虚部 ε''的色散曲线，箭头所标为 $\omega_{TO,j}$

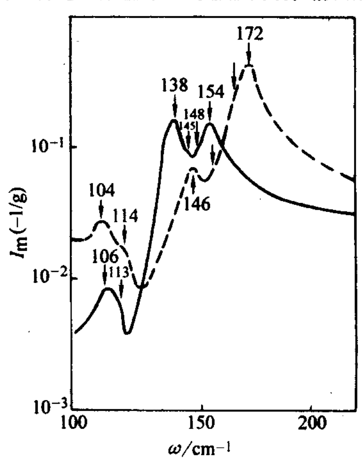


图 15.1-66 4.5 K（实线）和 300 K（虚线）温度下 $Hg_{1-x}Cd_xTe$（$x=0.18$）样品介电函数虚部 $\mathrm{Im}\{-1/\varepsilon(\omega)\}$ 和频率关系作图，峰值位置对应于为 $\omega_{LO,j}$

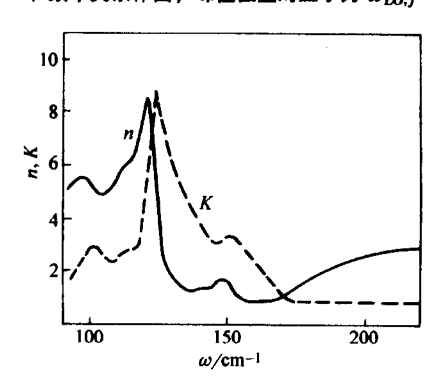


图 15.1-67 $Hg_{1-x}Cd_xTe$（$x=0.18$）300 K 温度下的远红外折射率 n 和消光系数 κ 的色散曲线

以上关于碲镉汞晶格振动的研究结果和方法也可以用来研究四元系 $Hg_{1-x-y}Cd_xMy_yTe$ 的晶格振动模。

3.4.2 晶格吸收谱

研究 HgCdTe 晶格振动的主要手段是 Raman 散射和远红外反射光谱。由于声子模吸收系数很高，因此很难用透射光谱手段来研究。然而如果能实现用远红外光谱来直接测量声子模，就可以给出有意义的结果，比 Raman 散射与远红外反射谱的结果更为直接。为了从远红外透射谱能看到 HgCdTe 样品的声子吸收谱，样品必须很薄。李标等人采用分子束外延和液相外延薄膜研究了 HgCdTe 声子谱。典型的样品大约 10 μm 厚度范围。对于液相外延样品，由于 CdTe 衬底，为了消除 CdTe 的影响，因此可以把样品固定在宝石衬底上，然后把 CdTe 衬底去除。HgCdTe 的分子束外延样品和 HgTe/CdTe 超晶格样品都适宜于进行声子谱测量。典型的声子谱测量结果在图 15.1-69 ~ 图 15.1-71 中给出。

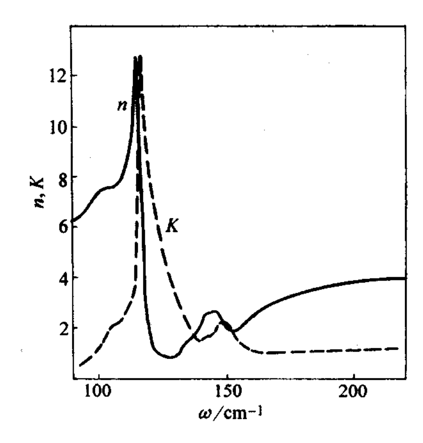


图 15.1-68 4.5 K 时 $Hg_{1-x}Cd_xTe$（$x=0.18$）样品折射率 n 和消光系数 κ 的远红外波段色散曲线

图 15.1-69 是对两个液相外延的 P 型 $Hg_{0.61}Cd_{0.39}Te$ 的样品在不同温度下的测量结果。上方的曲线（实线）是对移去 CdTe 衬底的样品，即 HgCdTe 样品在宝石衬底上测量的。下方的曲线（虚线）是对于有 CdTe 衬底的 HgCdTe 样品测量的。在宝石衬底上的样品的吸收随着温度变化比较明显，当温度从 4.2 K 增加到 50 K 时，光谱结构仍然保持但是强度有所减弱，吸收峰都能明显地显示出来。可见移去 CdTe 后，避免了 CdTe 中剩余射线吸收带对 HgCdTe 吸收峰的影响。从图上可以看到 $A_1\approx63\ \mathrm{cm^{-1}}$，$P_1\approx108\ \mathrm{cm^{-1}}$，$TO_2\approx124\ \mathrm{cm^{-1}}$，$TO_1\approx144\ \mathrm{cm^{-1}}$，$LO_{CT}\approx166\ \mathrm{cm^{-1}}$，$TP_1\approx176\ \mathrm{cm^{-1}}$，$IP_2\approx190\ \mathrm{cm^{-1}}$，此外还有 $I_1\approx86\ \mathrm{cm^{-1}}$；对于有 CdTe 衬底的样品，只能看到 $A_2\approx71\ \mathrm{cm^{-1}}$，$TP_2\approx211\ \mathrm{cm^{-1}}$，$TP_3\approx232\ \mathrm{cm^{-1}}$以及 $TP_4\approx254\ \mathrm{cm^{-1}}$等吸收峰。

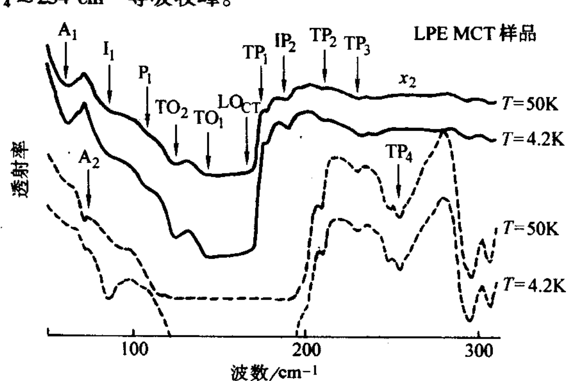


图 15.1-69 液相外延的 $Hg_{0.61}Cd_{0.39}Te$ 样品的在 4.2 K 和 50 K 时的吸收谱。实线是移去 CdTe 衬底（白宝石衬底）的样品，虚线是有 CdTe 衬底的样品

图 15.1-70 是 HgTe/CdTe 超晶格在不同温度下的远红外透射谱，在剩余射线吸收带范围也可以看到明显的声子模：TO_2 模出现在 120 cm⁻¹，TO_1 模出现在 145 cm⁻¹。还有一个温度依赖的吸收峰 P_1 出现在 10^7 cm⁻¹。图 15.1-71 是分子束外延 $Hg_{0.716}Cd_{0.284}Te$ 在 4.2 ~ 120 K 温度下的远红外透射谱，图中显示了吸收峰在 IP_1 约为 92 cm⁻¹，P_1 约为 108 cm⁻¹，TO_2 约为 118 cm⁻¹，TO_1 约为 147 cm⁻¹，LO_1 约为 156 cm⁻¹，



以及 LO_{CT}约为164 cm^{-1}。IP_1 峰随温度变化较为敏感，随温度从4.2 K增加到70 K，吸收率很快减弱，但70 K以上温度再增加吸收率也增加，其依赖关系列在图 15.1-72。在 HgCdTe 中晶格振动显示出明显的双模行为，类 CdTe 声子模 TO_1、LO_1，类 HgTe 声子模 TO_2、LO_2。在上面测量得到的远红外声子谱中标有 TP_1、TP_2、TP_3、TP_4 是指双声子吸收，TP_4 仅出现在有 CdTe 衬底的样品的吸收光谱中，说明 TP_4 来自于 CdTe 衬底。在 HgTe/CdTe 超晶格样品的远红外声子谱的测量中只有看到横光学声子 TO_1、TO_2，而没有观察到纵光学声子，这是由于在垂直于样品薄膜表面的入射光条件下，不能激发纵向传播的声子。

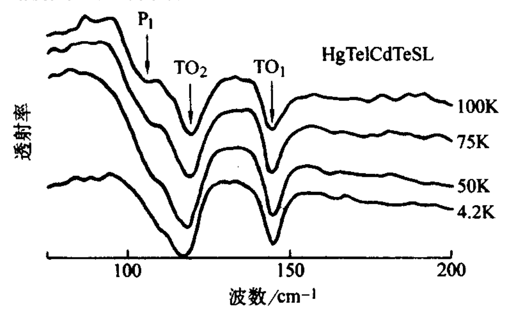


图 15.1-70　分子束外延的 HgTe/CdTe 超晶格在各种温度下的吸收谱

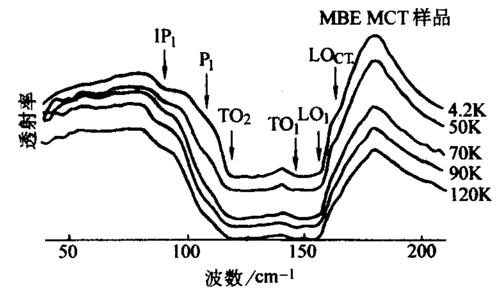


图 15.1-71　分子束外延的 $Hg_{0.716}Cd_{0.284}Te$ 在各种温度下的吸收谱

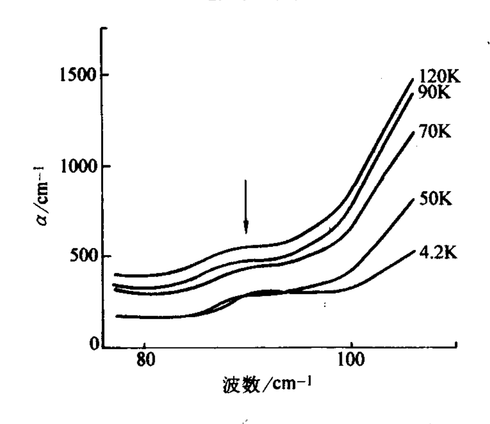


图 15.1-72　分子束外延的 $Hg_{0.716}Cd_{0.284}Te$ 的 IP_1 峰在各种温度下的吸收系数

此外，在分子束外延薄膜、液相外延薄膜以及 HgTe/CdTe 超晶格中都可以发现 P_1 模，它可能来自缺陷或双声子吸收。但这一吸收峰随温度几乎不变，因此不像是缺陷的电子跃迁吸收，也不像是双声子吸收，而可能是由于结构无序而诱发的 TA 声子吸收。A_2 出现在 CdTe 衬底样品，而在其他样品中没有出现，因此它来自于 CdTe 相关的吸收，当 CdTe 衬底移去后，A_2 模也消失。在图 15.1-69 上方的对宝石上 HgCdTe 远红外光谱上出现 A_1 模，它是来自于类 HgTe 的声子吸收。但 A_2 模出现在 71 cm^{-1}，在 CdTe 的声子谱中不存在这样的吸收，因此这模式可能是 Hg 原子在 CdTe 中替代 Cd 位引起的局域模式，而且实验上发现 A_2 仅出现在液相外延样品中。在液相外延工艺过程中，原子可能进入 CdTe 衬底。在 HgTe/CdTe 界面也可能发生 Hg 原子扩散到 CdTe 中去的情况。在光谱图中，I_1（86 cm^{-1}）具有强烈的温度依赖性，而且仅出现在液相外延样品中，可能是 Hg 空位吸收，而 IP_1（92 cm^{-1}）模式可能来源于结构无序诱发的 LA 模吸收。但由于它随温度变化十分明显，也可能来源于杂质。

剩余射线吸收带两侧显示出明显的双声子吸收。图 15.1-73 给出不同温度下 $x=0.45$ 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 样品剩余射线吸收带附近的吸收光谱，图中用虚线箭头表示类 HgTe 和类 CdTe 光学声子的位置。由图可见，在剩余射线吸收区的两侧，存在若干较弱的双声子吸收带。低频一侧，在波数为 60 cm^{-1}和 100 cm^{-1}附近，分别存在一个较宽的吸收带。在吸收或透射光谱图上，它们呈现为剩余射线吸收带的吸收肩胛。随着温度的降低，60 cm^{-1}附近的吸收带逐步减弱以致消失，100 cm^{-1}附近的吸收肩胛则如同在反射光谱图上一样，也随温度降低而减弱，但直到 4.5 K 时仍与主剩余射线吸收带交搭在一起而勉强可在吸收光谱图上分解或分辨出来。剩余射线吸收区的高频一侧，在低于 330 cm^{-1}的波数范围内，则存在若干较弱的吸收带或吸收肩胛。低温情况下，它们变得愈加清晰而易辨别。

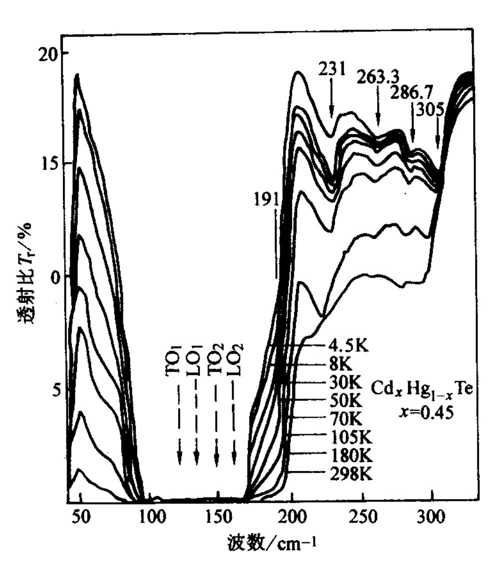


图 15.1-73　50～350 μm 波数范围内，不同温度下 $Hg_{1-x}Cd_xTe$（$x=0.45$）的晶格吸收

为了更清楚地显示高频一侧这些吸收带的情况，图 15.1-73 给出 4.5 K时另一个 $x=0.27$ 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 样品的吸收谱。由图 15.1-74 可见，在 308、287、278、263 和 222 cm^{-1}处分别存在一个弱吸收带，在 192 cm^{-1}处则存在一个和剩余射线吸收带交搭的吸收肩胛。图 15.1-75 和图 15.1-76 给出了剩余射线吸收区上方诸吸收带或吸收特征位置随组分和温度的变化。

在吸收光谱的远低频侧，波数 20～50 cm^{-1}范围内，存一个颇强的有精细结构的吸收带。这一位置远低于 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 剩余射线吸收区域，并且在能量上对应于 CdTe，HgTe 和 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 混晶 TA 声子的能量范围。图 15.1-77 给出不同温度下 $x=0.33$ 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 混晶在 10～80 cm^{-1}波数范围内的透射光谱图。图中除 $T=4.5$ K 和 35 K 的曲线外，70 K 和 110 K下透射曲线以及 180 K 下的透射曲线的纵坐标均分别向下移动一定距离，可见这上吸收带的主吸收峰及其他吸收特征的强度不因温度降低而显著改变，只是随着

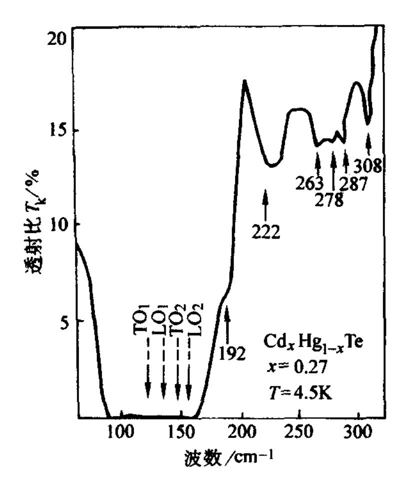


图 15.1-74　4.5 K 温度下 $Hg_{1-x}Cd_xTe$（x = 0.27）的晶格吸收

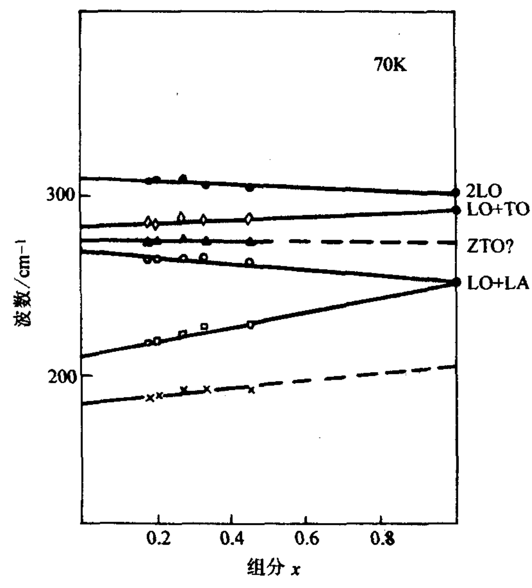


图 15.1-75　$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 谐双声子吸收峰位置和样品组分的关系

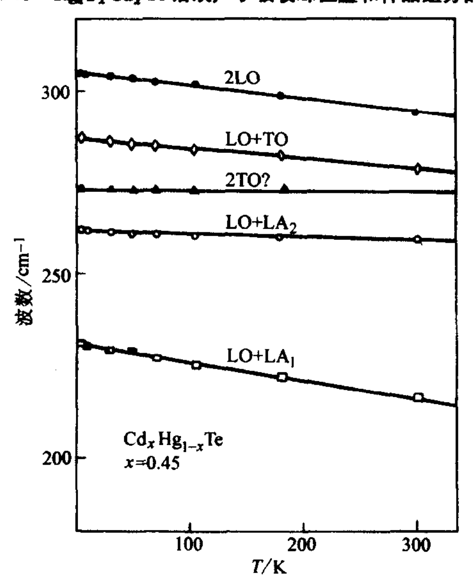


图 15.1-76　x = 0.45 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 谐双声子吸收峰位置和温度的关系

实验温度的降低，自由载流子吸收和等离子振荡吸收愈益抑制，以及周围其他吸收带，如位于波数 60 cm^{-1} 附近的吸收带也愈益变弱，使得这一低频吸收带更加清楚地显现出来。实验表明，对组分 x = 0.18 ~ 0.45 范围内的所有被测样品，都观察到这一吸收带的存在。

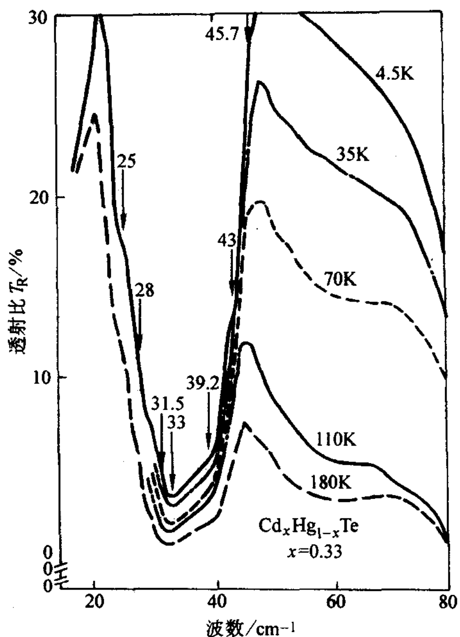


图 15.1-77　10 ~ 80 μm 波数范围内，$Hg_{1-x}Cd_xTe$（x = 0.33）在不同温度下的透射光谱

为了对这一吸收带的强度有一个定量的概念，并更清楚地显示其精细结构，图 15.1-78 示出 4.5 K 时 x = 0.45 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 样品在这一波段范围内的吸收光谱图。可见这一吸收带存在若干精细结构，图中箭头标出了这些结构并注明相应的波数位置。

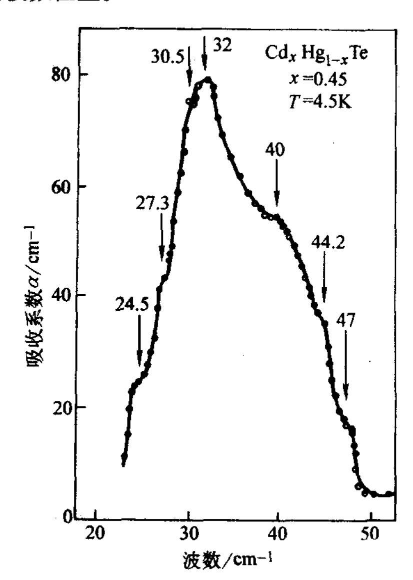


图 15.1-78　低频吸收带的精细结构位置

这一低频吸收带的位置和强度不随组分 x 和温度 T 而强烈变化，并和估计获得的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 混晶的声子谱相比较。这一吸收带来源于混晶导致的"掺杂"和无序诱发 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的 TA 带模吸收，即起源于无序或掺杂诱发的 TA 声子带的光学激活性，当然这种激活性是不完全的，也即跃迁禁戒只是部分地解除。

有关碲镉汞 Raman 光谱、光致发光以及磁光光谱的研究结果读者可以参考文献。



4　输运性质

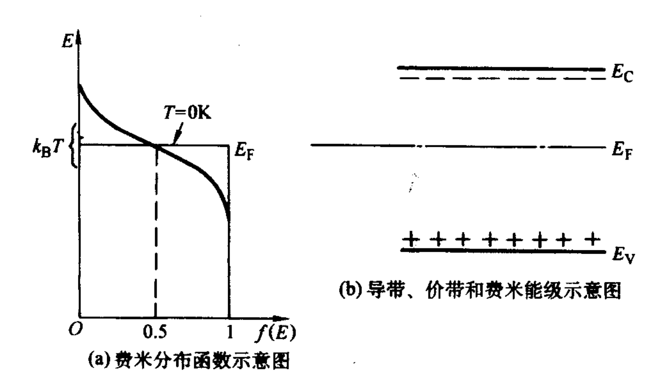
4.1　本征载流子浓度

$T=0$ 时金属中的电子填充所有可能的状态直到费米能级，其态密度可采用自由电子模型计算，电子服从费米－狄拉克（Fermi-Dirac）统计，系统是高度简并的。在本征半导体中，电子充满价带，导带中仅有少量电子，可用经典统计描述。这是一个非简并系统，处于这两种情况之间是半金属系统和重掺杂半导体，它们的电子浓度较大，适合于采用 Fermi-Dirac 统计，但其特性又不完全像完全简并的金属那样。下面来讨论这些统计并讨论用于窄禁带半导体的输运性质。

在一个温度为 T 的电子气里，热平衡状态下，能量为 E 的状态被电子占据的概率 $f(E)$ 为

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-E_f)/k_B T]+1} \qquad (15.1\text{-}153)$$

这里 E_f 是费米能级。在 0 K 时，所有的电子塞满最低的可能状态，并服从 Pauli 不相容原理，在能量 $E=E_f$ 处，$f(E)$ 从 1 突然降到 0。当温度增加时，在能量 E_f 附近的 $f(E)$ 变得不陡峭，$f(E)$ 在 $E_f \pm kT$ 能量宽度内慢慢地从 1 突然降到 0，如图 15.1-79a 所示。



(a) 费米分布函数示意图　(b) 导带、价带和费米能级示意图

图 15.1-79

从式（15.1-153）可以看出，在 E 大于 E_f 几个 $k_B T$ 时，分母远大于 1，$f(E)\approx 0$；而 E 比 E_f 小几个 $k_B T$ 时，分母约为 1，$f(E)\approx 1$。可见，从 $f(E)\approx 1$ 到 $f(E)\to 0$ 中只相隔几个 $k_B T$ 的能量。在能量范围为 $E\to E+\mathrm{d}E$ 内不计自旋情况下可能的能量状态密度是

$$D(E)\mathrm{d}E = \frac{(2m_0)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}}{4\pi^2 \hbar^3}\mathrm{d}E \qquad (15.1\text{-}154)$$

这里 m_0 是自由电子质量，$\hbar = h/2\pi$，h 是 Plank 常数。这个表达式是假定电子限制在一个有限的盒子中，它们符合 Schodinger 方程和边界条件，于是，$P=\hbar k$，$E=P^2/2m_0$。在计及电子的两个自旋状态，态密度要乘以 2。在这一能量区间里的电子浓度可由态密度函数乘以分布概率函数得到，如图 15.1-79b 所示。于是电子浓度为

$$n = \int_0^{\infty} f(E)D(E)dE \qquad (15.1\text{-}155)$$

或

$$n = \frac{(2m_0)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^{\infty}\frac{E^{\frac{1}{2}}}{\exp[(E-E_f)/k_B T]+1}dE \qquad (15.1\text{-}156)$$

在 $T\to 0$ K，$E-E_f<0$，积分项变为 $\int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}E$，电子分布在 $E=0$ 到 E_f 之间，从式（15.1-156）得到 n 与 E_f 的关系

$$E_f = \frac{\hbar^2(3\pi^3 n)^{\frac{2}{3}}}{2m_0} \qquad (15.1\text{-}157)$$

对于金属系统，电子浓度 $n\approx 5\times 10^{28}\ \mathrm{m^{-3}}$，于是 $E_f\approx 6$ eV，它的特征温度 $T_0=E_f/k_B\approx 70\,000$ K，这表示对于所有金属来说，在熔点以下，都可以采用 Fermi-Dirac 统计。另外，从式（15.1-153），当 $E-E_f \gg k_B T$ 时，有 $f(E)=\exp[(E_f-E)/k_B T]$，即

$$f(E) = A\exp(-E/k_B T) \qquad (15.1\text{-}158)$$

这里 $A\approx \exp(E_f/k_B T)$，式（15.1-158）即为麦克斯韦－玻耳兹曼分布。

同样可以计算动量分布。动量分布是从能量分布利用关系式 $E=p^2/2m_0$ 和 $m_0\mathrm{d}E = p\mathrm{d}p$ 计算得来的。动量分布的表达式为

$$n(p)\mathrm{d}p = \frac{1}{\pi^2\hbar^3}\frac{p^2\mathrm{d}p}{\exp[(E-E_f)/k_B T]+1} \qquad (15.1\text{-}159)$$

显然动量分布曲线形状不同于能量分布的曲线形状。但可表达经典情况、中间状态和 Fermi-Dirac 统计。同样沿某一个方向动量分量的电子浓度分布 $n(p_x)$ 亦可求出，在 $T=0$ K 时，它在 Feimi 动量处截止，但是温度上升时，分布范围将变宽。

根据费米分布和态密度函数，可以用于推导 HgCdTe 的本征载流子浓度，推导时考虑了简并和能带的非抛物性，导带中电子浓度为

$$n = \int_{E_C}^{\infty} f(E)D(E)\mathrm{d}E \qquad (15.1\text{-}160)$$

其中

$$f(E) = \left[1+\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)\right]^{-1} \qquad (15.1\text{-}161)$$

$$D(E) = \frac{K^2}{\pi^2}\times\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}E} \qquad (15.1\text{-}162)$$

分别为费米－狄拉克分布函数及态密度函数。E_C 为导带底能量，E_F 为费米能量。

HgCdTe 窄禁带半导体的能带服从 Kane 的 $k\cdot P$ 微扰理论，其导带为非抛物带。在自旋轨道裂距 Δ 远大于 E_g，约相当于 $x\leqslant 0.4$ 范围，导带能量为

$$E-E_C = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{E_g}{2} + \frac{1}{2}\left(E_g^2 + \frac{8}{3}P^2k^2\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (15.1\text{-}163)$$

从式（15.1-161）～式（15.1-164），可以推得如下电子浓度公式

$$n = \frac{3}{4\pi^2}\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{k_B T}{P}\right)^3\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}(\varepsilon+\phi)^{\frac{1}{2}}(2\varepsilon+\phi)}{1+\exp(\varepsilon-\eta)}\mathrm{d}\varepsilon \qquad (15.1\text{-}164)$$

式中，$\phi=\frac{E_g}{k_B T}$ 为简约禁带宽度；$\eta=\frac{(E_F-E_C)}{k_B T}$ 为简约费米能级；$\varepsilon=\frac{E-E_C}{k_B T}$ 为简约能量，都为无量纲参数。采用数值计算，可以根据这一表达式从电子浓度得到费米能级。

对于窄禁带半导体的 HgCdTe（$x>0.17$，$T<300$ K），载流子浓度接近本征值，费米能级只能略略进入导带。因而有 $\phi\gg\varepsilon$，则

$$(\varepsilon+\phi)^{\frac{1}{2}} \approx \phi^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}\varepsilon\phi^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{8}\varepsilon^2\phi^{-\frac{3}{2}} \qquad (15.1\text{-}165)$$

在式（15.1-165）中，用导带底电子有效质量 m_0^* 代替 P

$$m_0^* = \frac{2\hbar^2 E_g}{4P^2} \qquad (15.1\text{-}166)$$

设

$$N_C = 2(2\pi m_0^* k_B T/h^2)^{\frac{3}{2}} \qquad (15.1\text{-}167)$$

为导带有效态密度，并采用费米－狄拉克积分表示法

$$F_j(\eta) = \frac{1}{\Gamma(j+1)}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^j \mathrm{d}\varepsilon}{1+\exp(\varepsilon-\eta)} \qquad (15.1\text{-}168)$$

经过整理后得到

$$n = N_C\left[F_{\frac{1}{2}}(\eta) + \frac{15}{4\phi}F_{\frac{3}{2}}(\eta) + \frac{105}{32\phi^2}F_{\frac{5}{2}}(\eta) - \frac{105}{128\phi^3}F_{\frac{7}{2}}(\eta)\right] \qquad (15.1\text{-}169)$$

设参数

$$\alpha = F_{\frac{3}{2}}(\eta)/F_{\frac{1}{2}}(\eta)$$

$$\beta = F_{\frac{5}{2}}(\eta)/F_{\frac{1}{2}}(\eta)$$

$$\gamma = F_{\frac{7}{2}}(\eta)/F_{\frac{1}{2}}(\eta)$$

则式（15.1-169）可以写为

$$n = A \cdot N_C F_{\frac{1}{2}}(\eta) \qquad (15.1\text{-}170)$$

式中

$$A = 1 + \frac{15\alpha}{4\phi} + \frac{105\beta}{32\phi^2} - \frac{105\gamma}{128\phi^3} \qquad (15.1\text{-}171)$$

对于抛物型的重空穴带，空穴浓度为

$$p = N_V F_{1/2}(-\phi-\eta)$$

式中

$$N_V = 2(2\pi m_h^* k_B T/h^2)^{\frac{3}{2}}$$

为价带有效态密度。由于轻空穴有效质量远小于重空穴有效质量 m_{hh}，可忽略轻空穴带对价带态密度的贡献，$m_h^* \approx m_{hh}$。对于 n 型材料或弱 p 型材料，价带远处于非简并情况，上式可用经典近似表示

$$p = N_v \exp(-\phi-\eta) \qquad (15.1\text{-}172)$$

对本征半导体 $n = p = n_i$

从而

$$A \cdot N_C F_{\frac{1}{2}}(\eta) = N_V \exp(-\phi-\eta) \qquad (15.1\text{-}173)$$

如果禁带较宽，导带也远处于非简并情况，则有 $F_{1/2} = e^{+\eta}$

从式（15.1-173）可解得

$$n_i = \sqrt{AN_C N_V e^{-\frac{\phi}{2}}} \qquad (15.1\text{-}174)$$

与一般所用抛物带本征载流子浓度表达式相差一个$\sqrt{A}$因子，这个因子表示了非抛物带的修正。经过对费米-狄拉克积分的分析，并取 $P = 8\times10^{-8}$ eV·cm，$m_h^* = 0.55\ m_0$，可以推导得到，实际使用的本征载流子浓度的表达式为

$$n_i = (1+3.25k_B T/E_g)9.56(10^{14})E_g^{3/2}T^{3/2}\left[1+1.9E_g^{3/4}\exp\left(\frac{E_g}{2k_B T}\right)\right]^{-1} \qquad (15.1\text{-}175)$$

在 $E_g \gg 2k_B T$ 情况下，式（15.1-175）也可以写为

$$n_i = (1+3.25k_B T/E_g)5.03\times10^{14}E_g^{3/4}T^{3/2}\exp\left(\frac{-E_g}{2k_B/T}\right) \qquad (15.1\text{-}176)$$

图 15.1-80 画出了根据式（15.1-176）计算的，不同组分 HgCdTe 本征载流子浓度 n_i 对温度 T 的曲线。

Elliot 等发表的 n_i 的实验数据和褚君浩等人测量的数据与式（15.1-175）的计算结果进行比较。图 15.1-81 画出这一比较，可以看出式（15.1-175）能很好地符合实验结果。图中曲线根据式（15.1-175），分别对 $x=0.19$，0.20，0.216，以及 $x=0.231$，0.25，0.265，0.29 进行计算。实验点中 $x=0.19$，$x=0.20$，$x=0.216$，$x=0.251$ 是褚君浩等的实验结果；$x=0.265$ 是 Elliott 的结果，$x=0.290$ 是 Nemirovsky 和 Finkman 的实验结果。

上面实验数据所用的测量样品，主要是用固态再结晶（少数用碲溶剂）法生长的 HgCdTe 单晶。晶体切片后经过低温热处理，得到电学性质较好的低电子浓度的 n 型样品，其有效施主浓度 n_d^* 系根据霍耳曲线低温部分的平台来确定 $n_d^* = 1/eR$（图 15.1-82），其组分由器件的光谱响应截止波长确定，在有效施主全部电离的条件下，有

$$n_i^2 = n(n - N_d^*) \qquad (15.1\text{-}177)$$

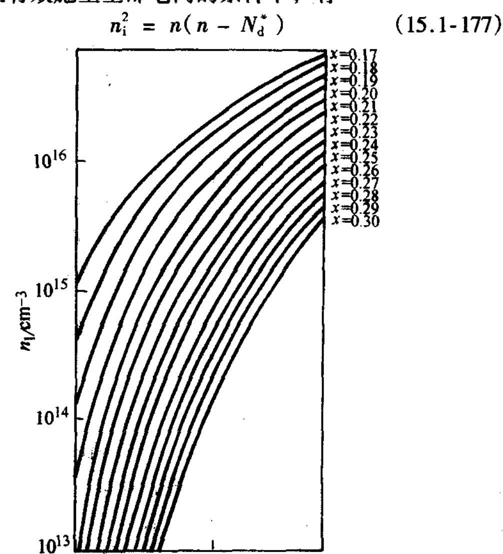


图 15.1-80　$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的本征载流子浓度 n_i 对温度的依赖关系

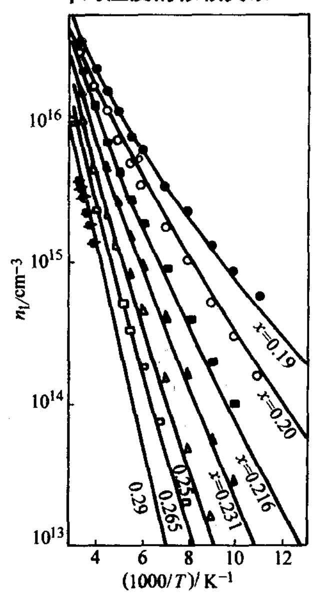


图 15.1-81　不同组分 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的本征载流子浓度对温度倒数的关系

对每一温度，从其霍耳系数算得导带电子浓度 n，结合 77 K 下测得的 N_d^* 值，即可以计算出该温度下的本征载流子浓度 n_i 值。

利用本征载流子浓度计算公式可以计算载流子浓度从而与实验结果相比较。Bajaj 等测量了它们生长的液相外延 HgCdTe 样品的载流子浓度。图 15.1-83 的实验点分别表示 $x=0.227$ 及 $x=0.192$ 样品的载流子浓度。低温饱和区的载流子浓度即为有效施主浓度 N_d^*，从 Bajaj 等的实验结果有，$x=0.227$ 样品，$N_d^* = 2.95\times10^{14}$ cm^{-3}，于是有

$$n = \frac{1}{2}\left(N_d^* + \sqrt{N_d^{*2} + 4n_i^2}\right) \qquad (15.1\text{-}178)$$

对 $x=0.192$ 及 $x=0.227$ 分别用式（15.1-176）计算本征载流子浓度 n_i，再用式（15.1-178）计算载流子浓度，所得结果用实线表示，与实验结果符合得很好。

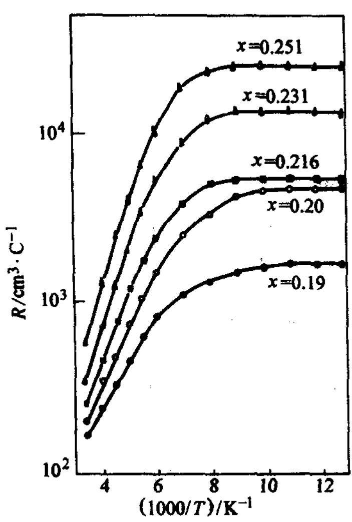


图 15.1-82 部分 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 样品的霍耳系数测量值

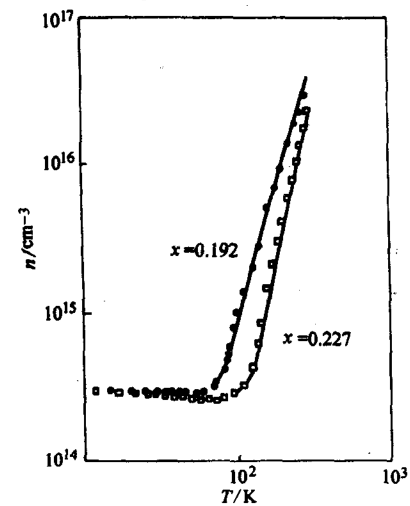


图 15.1-83 $Hg_{1-x}Cd_xTe$（$x=0.192$ 和 $x=0.227$）样品的载流子浓度与温度的关系

4.2 迁移率

4.2.1 n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的电子迁移率的表达式

根据 Kane 模型，$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 导带能量与波矢 k 满足

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} = E\left(1 + \frac{E}{E_g}\right) \qquad (15.1\text{-}179)$$

式中，m_e^* 是电子的有效质量；E_g 与组分 x 的关系满足褚君浩等人的 CXT 公式

$$E_g = -0.295 + 1.87x - 0.28x^2 + (1 - 14x + 3x^2)10^{-4}T + 0.35x^4 \qquad (15.1\text{-}180)$$

给定导带电子的浓度 n_D，费米能级可以通过求解方程

$$n_D = \frac{2}{\sqrt{\pi}}N_c\int_0^\infty \frac{y^{\frac{1}{2}}(1+\beta y)^{\frac{1}{2}}(1+2\beta y)}{1+\exp(y-\eta)}\mathrm{d}y \qquad (15.1\text{-}181)$$

获得，式（15.1-181）中的积分是考虑费米-狄拉克分布函数对所有态密度的求和。式中，$y = E/k_BT$，$\beta = k_BT/E_g$，$\eta = E_F/k_BT$。对窄禁带半导体一般也有近似式 $n = N_D$，N_D 是电离施主浓度。

对于电离杂质散射，根据 Zawadzk 由一阶波恩近似求解得到弛豫时间可得

$$\mu_i = \frac{1}{2\pi}\times\frac{(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_s)^2}{q^3\hbar N_I}\times\frac{1}{F_I}\left(\frac{dE}{dk}\right)^2 k \qquad (15.1\text{-}182)$$

式中，$F_I = 2kL_D$，L_D 为德拜长度；N_I 为总的杂质浓度；$N_I = N + 2N_A$；ε_s、ε_∞ 为静介电常数和高频介电常数

$$\varepsilon_s = 20.8 - 16.8x + 10.6x^2 - 9.4x^3 + 5.3x^4 \qquad (15.1\text{-}183)$$

$$\varepsilon_\infty = 15.1 - 10.3x - 2.6x^2 + 10.2x^3 - 5.2x^4 \qquad (15.1\text{-}184)$$

将式（15.1-182）对所有的态密度求和可得

$$\mu_I = 2.91\times10^{97}\frac{\varepsilon_s^2 T^3 m_e^*}{N_I N_D}\int_0^\infty\frac{\exp(y-\eta)y^3(1+\beta y)^3}{[1+\exp(y-\eta)]^2 F_I(1+2\beta y)^2}\mathrm{d}y \qquad (15.1\text{-}185)$$

如果考虑到屏蔽效应下的电子-电子之间的散射，只需在式（15.1-185）中加上一个包含费米-狄拉克积分的因子 F_c 即可

$$F_c = \frac{3[1+\exp(-\eta)F_{1/2}^2(\eta)]}{4F_2(\eta)} \qquad (15.1\text{-}186)$$

$F_s(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{\xi^s}{1+\exp(\eta-\xi)}\mathrm{d}\xi$ 为费米-狄拉克积分，在经典极限下，$F_c = 0.647$，高度简并条件下 $F_c = 1$。

光学声子散射只是在高温下才起作用，在这里仍延用 R.T.Bate 等人的近似

$$\mu_{op} = \frac{1.74m_0}{\alpha\hbar\omega_1 m_e^*}\times\frac{\exp(z)-1}{z^{1/2}}\times\frac{F_{1/2}(\eta)}{D_{00}(\eta,z)} \qquad (15.1\text{-}187)$$

式中，$z = \theta/T$；θ 为得拜温度，它可以从纵向光学声子的频率 ω_1 中获得。由于 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 中有两种振动模，分别属于 HgTe 和 CdTe，因此有

$$\left.\frac{1}{\mu_{op}}\right|_{Hg_{1-x}Cd_xTe} = \left.\frac{1-x}{\mu_{op}}\right|_{HgTe} + \left.\frac{x}{\mu_{op}}\right|_{CdTe} \qquad (15.1\text{-}188)$$

$$\hbar\omega_1 = (17.36 - 1.24x)\times10^{-3}\ \mathrm{eV}\quad(\text{HgTe 模}) \qquad (15.1\text{-}189)$$

$$\hbar\omega_1 = (18.60 + 3.72x)\times10^{-3}\ \mathrm{eV}\quad(\text{CdTe 模}) \qquad (15.1\text{-}190)$$

D_{00}（η，z）定义为

$$D_{00}(\eta,z) = 2\int_0^\infty\frac{y^{1/2}(y+z)^{1/2}}{[\exp(\eta-y)+1][\exp(y-\eta)+\exp(-z)]}\mathrm{d}y \qquad (15.1\text{-}191)$$

极性常数 α 定义为

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\left(\frac{m_e^*}{2\hbar\omega_1}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty}-\frac{1}{\varepsilon_0}\right)$$
$$= 17.76\left(\frac{m_e^*}{m_0}\right)^{1/2}\left(\frac{500}{\theta}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty}-\frac{1}{\varepsilon_0}\right) \qquad (15.1\text{-}192)$$

对于合金散射，对简并的电子气有

$$\mu_{dis} = \frac{1.93\times10^{-32}}{m_e^* x(1-x)N_D\Omega_0 V^2}\int_0^\infty\frac{\exp(y-\eta)y(1+\beta y)}{[1+\exp(y-\eta)]^2(1+2\beta y)^2F_d}\mathrm{d}y \qquad (15.1\text{-}193)$$

式中，Ω_0 为元胞的体积；V 为晶体势能 s 态矩阵元的涨落，一般 V 取为 9×10^{-23} eV·cm^3；F_d 为一个考虑其他矩阵元影响的常数。

综合多种散射机制后，迁移率的表达式如下

$$\mu = [(F_c\mu_I)^{-1} + (\mu_{op})^{-1} + (\mu_{dis})^{-1}]^{-1} \qquad (15.1\text{-}194)$$

图 15.1-84 为体材料样品 B9701 的迁移率随温度的变化规律，图中点为实验值，实线为杂质散射、合金散射和光学声子散射决定的迁移率，以及综合三种散射机制的迁移率。图 15.1-85 中可以看出不同的散射机制在不同温区的作用，低温下（50 K 以下），杂质散射起主要作用，高温区（100 K）主要是极化光学声子起主要作用，合金散射的作用就是

将整个温区的迁移率压低。实际在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中，还存在多种其他的散射机制，例如：声学波形变势散射、声学波压电散射、光学波形变势散射、中性杂质散射以及位错散射等，这些散射机制在一定范围内对迁移率有修正作用。如果要精确计算电子的迁移率，还得考虑导带与价带、价带之间的相互作用。组分 $x=0.2$ 附近的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料在 100 K 以上时，本征载流子浓度已经超过 $10^{15}\ cm^{-3}$，远远大于一般材料中电离杂质浓度（约为 $10^{14}\ cm^{-3}$ 数量级），通过（15.1-181）式就可以获得费米能级，只要材料的组分确定了，通过 μ_{op}（15.1-187）就可以基本确定 μ_{op} 的值，因此，在研制 100 K 以上乃至室温工作的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 探测器时，必须考虑这一点。

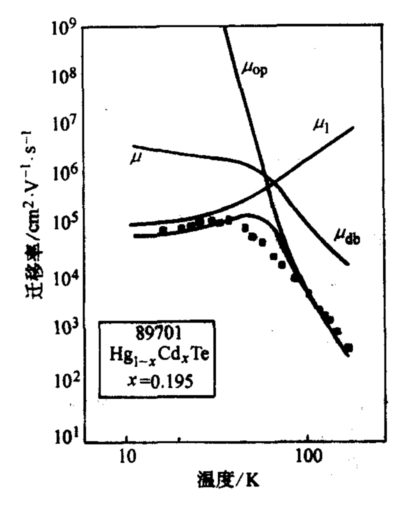


图 15.1-84　样品 B9701 的霍尔迁移率以及不同散射机制决定的迁移率随温度的变化规律

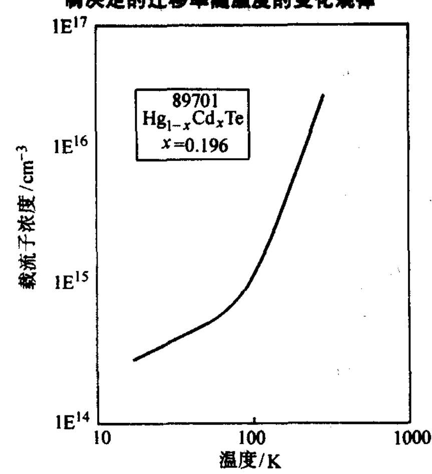


图 15.1-85　样品 B9701 的电子浓度随温度的变化规律

4.2.2　p-HgCdTe 空穴迁移率的表达式

要制造性能优良的光伏探测器，就需要高的空穴迁移率的 p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料。与电子不同，77 K 时 p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$（x 约为 0.22）中价带的态密度高达 $10^{18}\ cm^{-3}$，玻尔兹曼分布对于人们感兴趣的范围已经足够。以前的一些工作已经表明，与电子一样，空穴的迁移率也主要由电离杂质散射、极化光学声子散射以及合金散射决定。

对于电离杂质散射，由 Brooks-Herring 理论可得

$$\mu_i = 3.284\times10^{15}\frac{\varepsilon_s T^{3/2}}{N_I(m_h^*/m_0)^{1/2}}\left(\ln(1+b)-\frac{b}{1+b}\right)^{1/2} \tag{15.1-195}$$

其中

$$b = 1.294\times10^{14}\frac{m_h^*\,T^2\,\varepsilon_s}{m_0\,p_1} \tag{15.1-196}$$

$$p_1 = p + (p+N_D)\left[1-(p+N_D)/N_A\right] \tag{15.1-197}$$

式中，m_h^* 为重空穴的有效质量，约为 $0.28\sim0.33m_0$；p 为自由的空穴浓度；$N_I = 2N_A + N_D$。

对于极化光学声子散射，有

$$\mu_{op} = \frac{1.74m_0\pi^{1/2}}{\alpha\hbar\omega_1 m_h^*}\,\frac{\exp(z)-1}{2z^{3/2}\exp(z/2)K_1(z/2)} \tag{15.1-198}$$

K_1 为一阶修正贝塞尔函数。

对合金散射，有

$$\mu_{dis} = \frac{32.8}{(m_h^*/m_0)^{5/2}T^{1/2}\Delta E_v^2 x(1-x)} \tag{15.1-199}$$

ΔE_v 为价带失配，约为 0.30 eV。

在这里，将只研究 77 K 条件下，空穴的迁移率与载流子浓度的关系。为了简单起见，假定此时受主能级基本全部电离，图 15.1-86 为 p-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ 材料中，三种不同散射机制的贡献。当载流子浓度低于 $10^{17}\ cm^{-3}$ 时，空穴的迁移率主要由极化光学声子散射和合金散射决定，同时可以发现光学声子散射和合金散射与载流子的浓度无关，这主要是在计算中采用了玻尔兹曼分布函数的缘故。

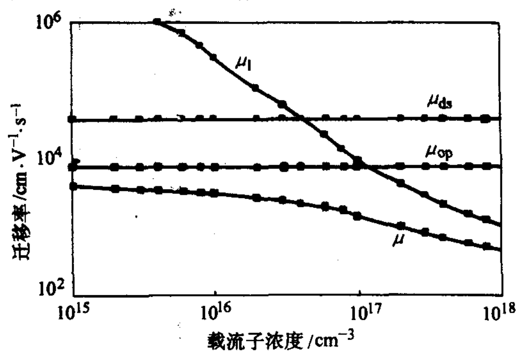


图 15.1-86　77K 时，p-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ 材料中三种主要的散射机制

4.3　霍尔效应

与磁场方向 B_z 垂直运动的载流子电流 I_x，将受到一个方向既垂直于磁场，又垂直于电流方向的洛仑兹力的作用，从而产生偏转在 y 方向产生的霍尔电压

$$V_y = \frac{R_H I_x B_z}{d} \tag{15.1-200}$$

磁场 B_z 垂直于样品平面；d 为样品厚度；R_H 为霍尔系数。

霍尔电场为

$$E_y = R_H j_x B_z$$

j_x 为电流密度。根据 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{E}$，有 $J_x=\sigma_{xx}E_x+\sigma_{xy}E_y$、$J_y=\sigma_{yx}E_x+\sigma_{yy}E_y$。在霍尔实验中，由于没有电流流过霍尔电极，所以有

$$J_y = \sigma_{yx}E_x + \sigma_{yy}E_y = 0 \tag{15.1-201}$$

于是 $E_y = \frac{-\sigma_{yx}}{\sigma_{yy}}E_x = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}}E_x$，代入 J_x 表达式，有

$$J_x = \frac{\sigma_{xx}^2+\sigma_{xy}^2}{\sigma_{xx}}E_x \tag{15.1-202}$$

根据霍尔系数和电阻率的定义有

$$R_H(B) = \frac{V_H}{wJ_xB} = \frac{E_y}{J_xB} = \frac{\sigma_{xy}/B}{\sigma_{xx}^2+\sigma_{xy}^2} \tag{15.1-203}$$

$$\rho(B) = \frac{V_x}{LJ_x} = \frac{E_x}{J_x} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2+\sigma_{xy}^2} \tag{15.1-204}$$



式中，V_H、V_x 分别为霍尔电压和样品的磁阻电压；w 和 L 分别是样品的宽度和长度。根据电导率张量中各分量的具体表达式，可具体计算霍尔系数，在 B_z 很小时，有

$$R_H \approx \frac{\gamma_0}{\sigma_0^2} = \frac{1}{ne}\frac{\langle\tau_m^2\rangle}{\langle\tau_m\rangle^2} \quad (15.1\text{-}205)$$

$\langle\tau_m\rangle$ 是动量弛豫时间，于是

$$R_H = \frac{r_H}{ne} \quad (15.1\text{-}206)$$

其中

$$r_H = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\frac{\left(2r+\frac{3}{2}\right)}{\left\{\left(r+\frac{3}{2}\right)!\right\}} \quad (15.1\text{-}207)$$

对于声学波形变势散射，$r=-1/2$，则霍尔因子 $r_H=1.18$，对电离杂质散射，$r=+3/2$，则 $r_H=1.93$，可见 r_H 在 1 的数量级。对于 HgCdTe 材料，r_H 约在 $0.9<r_H<1.4$ 范围内。

由于电子电荷为负，所以 n 型半导体，霍尔系数为负。对 p 型半导体，霍尔系数为正。从霍尔系数可以求得 n 型或 p 型半导体的载流子浓度

$$n(\text{或 } p) = \frac{r_H}{R_H e} \quad (15.1\text{-}208)$$

如果某材料霍尔系数已知，就可以测定霍尔电压而求出磁感应强度 B_z。通常在实验上测量的迁移率为霍尔迁移率，为霍尔系数与电导率的乘积。

$$\mu_H = R_H\sigma_0 = \left(\frac{r_H}{ne}\right)ne\mu = r_H\mu \quad (15.1\text{-}209)$$

μ 为漂移迁移率，与 μ_H 相差一个系数 r_H。

在电子和空穴两种载流子导电情况，则两种载流子对电流密度的贡献要相加

$$j_y = \sigma_0 E_y - |e|r_H(p\mu_p^2 - n\mu_n^2)E_xB_z \quad (15.1\text{-}210)$$

在弱磁场时

$$E_y = R_H j_x B_z = R_H\sigma_0 E_x B_z \quad (15.1\text{-}211)$$

于是可解得

$$R_H = \frac{|e|r_H}{\sigma_0^2}(p\mu_p^2 - n\mu_n^2) = \frac{r_H}{|e|}\times\frac{p\mu_p^2-n\mu_n^2}{(p\mu_p+n\mu_n)^2} = \frac{r_H}{|e|}\times\frac{p-nb^2}{(p+nb)^2} \quad (15.1\text{-}212)$$

式中，$b=\mu_n/\mu_0$ 为电子迁移率与空穴迁移率之比。可见在 $p=nb^2$ 时，霍尔系数会改变符号。

在磁场较强时，$\omega_c\tau_m \gg 1$，可以推得

$$R_H = \frac{ne^3/m^{*2}\omega_c^2}{(ne^2/m^*\omega_c^2)^2\langle\tau_m^{-1}\rangle^2 + (ne^3B_z/m^{*2}\omega_c^2)^2} \approx \frac{1}{ne} \quad (15.1\text{-}213)$$

式中，$\omega_c = \frac{|e|B}{m^*}$。该式要求强磁场符合条件 $(\mu_H B_z)^2 \gg 1$，设 $(\mu_H B_z)^2=9$，若 $\mu_H=10^4\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$，测 $B\approx 3\text{T}$。对于窄禁带半导体材料，电子迁移率较高。如果在较强磁场下进行霍尔系数测量，式 (15.1-213) 会很好地近似。

4.4　磁阻效应

从电导率张量的分析可知，弱横向磁感应强度 B_z 对于外电场强度 E_x 方向的电流密度 j_x 有贡献，从而使电导率或电阻率具有磁场依赖性。如果 $j_y=0$，有 $j_x \neq E_x/\rho_B$。ρ_B 是依赖于磁场的。

设 $\rho_0=1/\sigma_0$，磁阻的相对变化为

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_B} = \frac{\rho_B-\rho_0}{\rho_B} \quad (15.1\text{-}214)$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_B} = T_M\left(\frac{e\langle\tau_m\rangle B_z}{m}\right)^2 \quad (15.1\text{-}215)$$

这里 T_M 为磁阻散射系数，定义为 $T_M = \frac{\langle T_m^3\rangle\langle\tau_m\rangle - \langle\tau_m^2\rangle^2}{\langle\tau_m\rangle^4}$

对于声学波形变势散射，$T_M=0.38$；对于电离杂质散射，$T_M=2.15$。如果引入漂移迁移率 $\mu=e\langle\tau_m\rangle/m$，则从式 (15.1-215) 有

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_B} = T_M(\mu B_z)^2 \quad (15.1\text{-}216)$$

以上结果适用于弱磁场条件，即 $(\mu_H B_z)^2 \ll 1$，此时 $\Delta\rho \ll \rho_B$，在这种情况下磁阻与 B_z^2 成正比。

半导体在本征情况下，电子和空穴都参与导电，就要分别考虑电子和空穴对磁阻的贡献。对于窄禁带半导体 b 值比较大，$b\approx 100$，因而对磁阻贡献的主要是电子。可以得到

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_B B_z^2} = \frac{9\pi}{16}\mu_p^2\left(\frac{1+b^3}{1+b} - \frac{\pi}{4}(1-b)^2\right) \quad (15.1\text{-}217)$$

对于半金属来说，可以得到

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_B B_z^2} = \mu_n\mu_p \quad (15.1\text{-}218)$$

对于 p 型半导体，要考虑重空穴与轻空穴的贡献，从式 (15.1-217) 可以推得

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_B B_z^2} = \frac{9\pi}{16}\mu_h^2\left[\frac{1+\eta b_1^3}{1+\eta b_1} - \frac{\pi}{4}\left(\frac{1+\eta b_1^2}{1+\eta b_1}\right)^2\right] \quad (15.1\text{-}219)$$

式中，μ_h、μ_l 分别是重空穴和轻空穴的迁移率；$b_1=\mu_l/\mu_h$；η 是轻空穴的浓度与重空穴的浓度之比 $\eta=p_l/p_h$。

如果横向磁感应强度较强，则可以推得相应的表达式为

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_B} = 1 - \{\langle\tau_m\rangle\langle\tau_m^{-1}\rangle\}^{-1} \quad (15.1\text{-}220)$$

假定 $\tau_m(\varepsilon)$ 服从乘方规律，则可推得

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_B} = 1 - \frac{9\pi}{16\left(r+\frac{3}{2}\right)!\left(\frac{3}{2}-r\right)!} \quad (15.1\text{-}221)$$

对于声学波形变势散射，$r=-1/2$，$\Delta\rho/\rho_B=0.116$，对于电离杂质散射 $r=+3/2$，$\Delta\rho/\rho_B=0.706$。

图 15.1-87 是 InSb 的磁阻的实验结果，描写了不同温度下 InSb 的磁阻随磁场的变化关系。

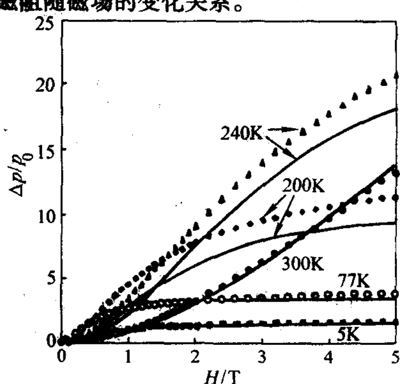


图 15.1-87　不同温度下的磁阻和磁场之间的关系曲线

4.5　磁输运测量

通过对磁阻电压 U_ρ (B, T, I) 和霍尔电压 U_H (B, T, I) 的测试可以获得样品的基本输运特性及其随温度、磁场等外界条件的变化，就可以对样品的物理特性进行广泛的研究。

获得半导体样品磁阻电压和霍尔电压的测试方法主要有两种：范得堡法和标准法。在标准法中，样品必须制备成如

图 15.1-88 所示的形状，恒定电流沿 $\hat{x}$ 轴通过 1、6 端，在 2、4 端或 3、5 端就可以获得磁阻电压，在 2、3 端或 4、5 端就可以获得霍尔电压。由于样品结构对电流分布有着重要的影响，所以在标准法中样品的长宽比必须较大，比如大于 3。为了提高测试的精度，降低各种热电效应以及接触电阻的影响，改变电流方向和磁场方向是必不可少的。

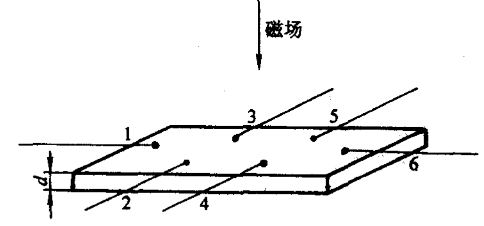


图 15.1-88 采用标准法时，样品的结构图

在范得堡方法中，样品的形状并不需要如标准法那样规则，只需要样品的厚度均匀，样品中无空洞，电极位于样品的边缘且其尺寸相对样品来讲很小，如图 15.1-89 所示，就可获得样品的电阻率和霍尔系数。图中 A、B、C、D 为电极，d 为样品的厚度。

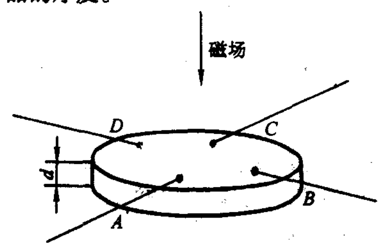


图 15.1-89 采用范得堡法时，样品的结构图

采用范得堡方法时，如果电流沿 AC，则 BD 可测 Hall 系数，磁场垂直于样品表面，样品厚度为 d，Hall 系数为

$$R_H = \frac{[U_{BD}(B) - U_{BD}(O)]d}{I_{AC}B} \qquad (15.1\text{-}222)$$

然后再让电流沿 BD，在 AC 两端测 Hall 系数

$$R'_H = \frac{[U_{AC}(B) - U_{AC}(O)]d}{I_{BD}B} \qquad (15.1\text{-}223)$$

取两次 Hall 系数底平均值，即为该样品的霍尔系数。

从 A 到 B 有电流 I_{AB} 通过，在 C 和 D 之间有压降 U_{CD}，定义“电阻”为

$$R_{AB,CD} = |U_{CD}|/I_{AB} \qquad (15.1\text{-}224)$$

而在另一次测量中，从 B 到 C 有电流 I_{BC} 通过，在 D 和 A 之间有压降 U_{DA}，定义另一个“电阻”为

$$R_{BC,DA} = |U_{DA}|/I_{BC} \qquad (15.1\text{-}225)$$

范得堡证明样品的电阻率满足

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2}\frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2}f \qquad (15.1\text{-}226)$$

式中，f 为样品的对称因子，它主要由样品的形状决定，在实验上，它依赖于两次测量电阻之比 $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$，f 值可见表 15.1-13。

表 15.1-13 f 值

$R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$	1	2	5	10	20	50	100	200	500	1 000
f 因子	1	0.96	0.82	0.70	0.59	0.47	0.40	0.35	0.30	0.26

注：取自 Segger。

除了标准法和范得堡法之外，还常用科宾诺型的样品，这种样品一个电极在圆形样品的中心，另一个电极在样品边环，电流从中心向周围辐射流出。

磁输运测量一直是一种获得样品电学参数的重要手段，虽然测量装置和技术发展很快，但是，基本的测量方法却未曾改变。测试技术发展主要体现在：超导磁体强度的提高，计算机对磁场强度、温度以及电流、电压源控制技术的进步，它大大提高了磁输运测试的精度，为分析样品的电学性质提供了有效的保证。

4.6 杂质缺陷

杂质缺陷对于窄禁带半导体的电学性质有重要影响。HgCdTe 中的杂质缺陷在能带图中相对能级位置可以由图 15.1-90 大致描述。图中浅施主能级与导带几乎重合在一起，有 Hg 空位形成的浅受主能级其电离能约为 10 ~ 16 meV，并与汞空位浓度有关；由替位杂质形成的浅受主能级，测量到的电离能与汞空位电离能略为不同。

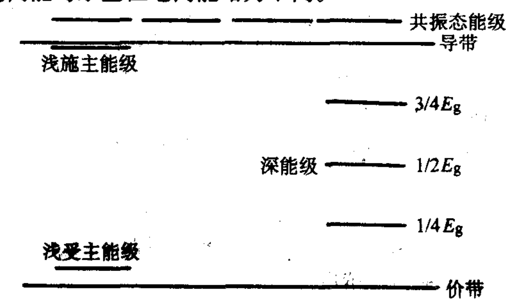


图 15.1-90 HgCdTe 中的杂质缺陷在能带图中相对能级位置示意图

在禁带中，有实验发现分别在价带上方约 $3/4E_g$、$2/4E_g$、$1/4E_g$ 能量位置处，存在着深能级，其生成原因有待探讨。在导带底以上，则存在与导带大致共振的共振态能级分别为 Hg 空位与各种不同杂质原子的复合体，或 Te 空位等；在价带中，则存在着 Cd 空位及其与杂质的复合体。深能级是由杂质缺陷短程中心原胞势产生的位于禁带中心的一类能量状态，由于它可以俘获空穴或电子，或为电子或空穴的陷阱，起到肖克来-里德复合中心的作用，降低载流子寿命，影响器件性能。关于这些能级，在理论上用紧束缚方法、格林函数进行理论计算；在实验上，已有电容电压谱、高压下输运、DLTS 谱、光电容谱、杂质回旋共振、光致发光谱、红外和远红外光谱以及远红外光电导谱，以及通常的输运测量等各种实验研究。深能级瞬态谱 DLTS 是一种主要的结空间电荷方法，可以有效地研究 HgCdTe 中的深能级，给出电学参数的绝对值，如浓度、俘获率、发射率。红外光致发光谱是研究碲镉汞中杂质缺陷的有效方法。由于杂质缺陷影响电学性质，由此电学测量是基本的研究杂质缺陷的方法。

HgCdTe 的杂质缺陷除了制备 p 型和 n 型材料，制备 p-n 结进行有意掺杂之外，主要是 HgCdTe 材料中残留杂质。它们有的起着浅施主或浅受主的作用；有的扮演着深中心的角色，从而影响着少数载流子的寿命；有的则与 HgCdTe 中的空位，如汞空位结合成复合体成为深能级或共振态。HgCdTe 材料的特征之一是晶体在生长或退火过程中易于生成 Hg 空位。这种缺陷一方面作为非有意掺杂的 p 半导体的受主，为人们认识其变化规律，并在退火技术中加以应用，从而控制其 p、n 型的转化；另一方面，Hg 空位又易于与其他杂质原子或离子形成复合体，或被其他杂质原子所占领，成为影响材料质量的深能级和共振态，有待于人们掌握其变化规律和光电性质，并寻找根除这些缺陷态的途径。离子注入所引人的缺陷损伤也是一个人们所关心的主题。离子注入 HgCdTe 材料的唯象规律早已在器件工艺中应用，但其微观物理图景还在不断研究之中。

制备晶体时利用高纯的“7N”Hg、Cd、Te 原材料，但在长成的 HgCdTe 晶体中，杂质缺陷总是不可避免，并影响其电学参数。杂质和缺陷都会影响材料的载流子浓度、迁移率和少子寿命。HgCdTe 材料用于制备工作在 77 K 的长波光导探测器时需要是 n 型的，其载流子浓度要低，迁移率要高



而少子寿命要长。当 HgCdTe 材料中杂质含量高时，对少子寿命和迁移率的影响极大；高的杂质含量会在材料中引入大量的复合中心，严重地降低了少子寿命；另外，电离杂质和中性杂质的存在，也对载流子产生散射，导致迁移率下降。因此，降低 HgCdTe 体晶中的杂质含量很为重要。另一方面制备光伏器件需要有意向 HgCdTe 材料中掺杂以获得稳定的电学性质。在 HgCdTe 焦平面器件中的一个关键工艺是在 HgCdTe 衬底材料上制备 pn 结列阵，通过扩散或采用离子注入杂质的方法来形成 pn 结，在 MBE 生长时还采用在位掺杂的方法。由于离子注入时产生的辐照缺陷表现为施主，故常采用在 p 型 HgCdTe 衬底上注入施主型杂质的技术。

HgCdTe 材料是一种电学性质受组分和本征点缺陷控制的半导体，在高纯情况下，其电学参数完全取决于组分和偏离化学计量比所形成的点缺陷浓度。当组分一定时，可以通过控制热处理的条件来控制 HgCdTe 体晶中的点缺陷进而达到控制其电学参数的目的。在高纯的 HgCdTe 体晶中（在本征区，甚至是在非本征区，少子寿命主要由 Auger 机构控制的 HgCdTe 材料可被认为是高纯的），其电学参数和理论预期的相符。图 15.1-91、图 15.1-92 是高纯 N 型 HgCdTe 体晶的电子浓度和组分、电子迁移率与组分的关系，由图可知，高纯、高质量的 N 型 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 体晶在 77 K 时的电学参数如下：电子浓度为 $(6\sim15)\times10^{13}$ cm^{-3}，电子迁移率为 $(3\sim5)\times10^{5}$ $cm^2/(V\cdot s)$。

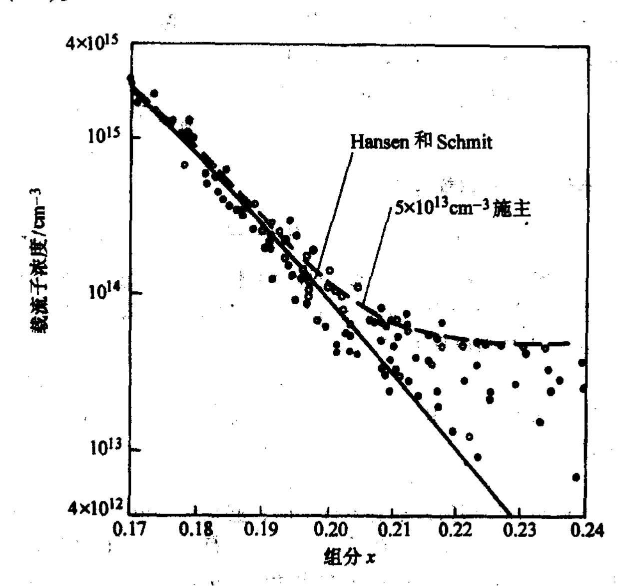


图 15.1-91　高纯 N 型 HgCdTe 体晶组分和载流子浓度的关系

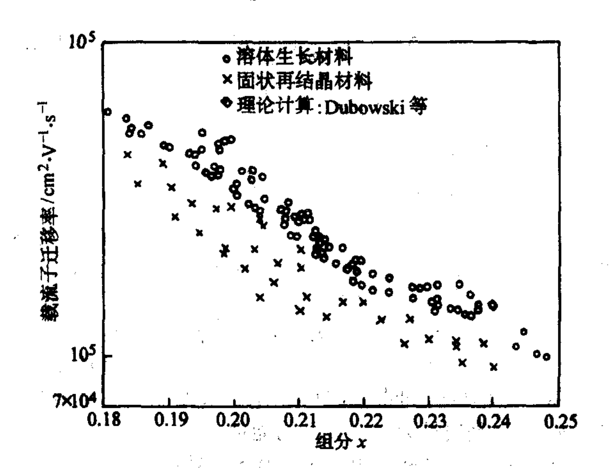


图 15.1-92　高纯 N 型 HgCdTe 体晶组分和载流子迁移率的关系

图 15.1-93 是相应的 HgCdTe 体晶少子寿命和温度的关系，在 77 K 时，少子寿命约为 4~6 μs。

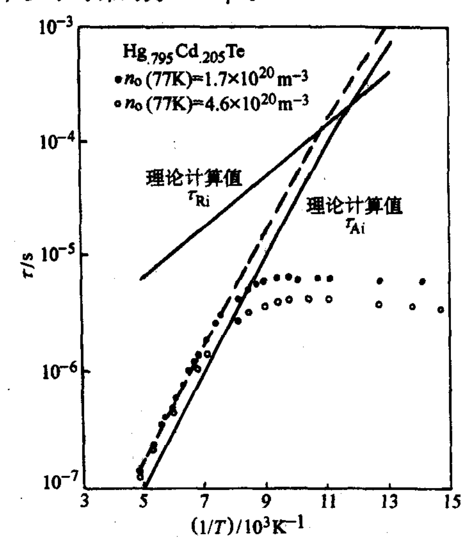


图 15.1-93　高纯 N 型 HgCdTe 体晶少子寿命和温度的关系

5　红外光电探测器

汤定元曾经对光电导器件的发展、理论和应用作过很系统的介绍。光电导探测器是一种最基本和最重要的红外探测器。在讨论 HgCdTe 光电导探测器之前，先对红外探测器作简要的介绍。

红外线是 1800 年英国天文学家赫谢耳在研究太阳光谱的热效应时发现的。他用水银温度计测量各种颜色的光的加热效果，发现在红色光的外面，加热效果非常显著，从而发现了波长大于红光的“红外辐射”。红外辐射是波长介于可见光与微波之间的电磁波，肉眼不可见。要测量它，必须利用红外线的热效应或电效应，把红外辐射量转化成不可测量的其他物理量。

1822 年塞贝克发现了温差电效应，1830 年 Nobili L 利用这一效应制成“温差电型辐射探测器”。当温差电偶的一个接头被红外辐射加热以后，电偶两个接头之间产生温度差，从而产生温差电动势，可以用来度量红外辐射的强弱。1880 年 Langley S P 又进一步发明“测辐射热计”（bolometer），它是利用红外辐射加热细金属丝，金属丝温度升高而改变电阻，然后用单臂电桥测量微小的电阻改变。它可以很灵敏地测量红外辐射。在整个 19 世纪主要是利用红外辐射的热效应发明了“热敏型红外探测器”，到 20 世纪热敏型红外探测器进一步发展。到 1940 年出现热敏电阻红外探测器，它采用电阻温度系数较大的半导体薄膜材料为敏感元。1947 年高莱（Golay）发明气动式红外探测器。到 20 世纪 50 年代用温差电动势率更大的半导体材料代替金属热电偶，使温差电型红外探测器具有更高的灵敏度。到 20 世纪 60 年代又出现利用铁电体的自发极化与温度关系的“热释电型红外探测器”，后来又进一步有多晶硅、氧化钒等电阻随温度而变化的常温下工作的红外探测器。

20 世纪红外探测器最重要的发展是根据固体的光电效应而制备的光子型红外探测器。当固体受到红外辐射后，电子吸收红外辐射发生运动状态的变化，从而导致固体的某种电学量的变化，测量这种电学量的变化就能判断入射红外辐射的强弱。固体光电效应包括光电子发射、光电导、光生伏特、光磁电及光子牵引等，利用这些效应都可制备红外探测器，统称“光电探测器”或“光子型探测器”。在这类探测器中固体内部的电子直接吸收红外辐射，产生运动状态的变

化，因而响应速度很快。同时器件的结构可靠，易于使用，尤其在军事技术中有重要的应用需求。早在第一次世界大战期间，就出现了 Te_2S 光电导型红外探测器，并用于军事仪器，但它的响应波长只能到 1.1 μm。到 20 世纪 30 年代，德国研制成了 PbS 薄膜型光电导探测器，相应波长到2.7 μm，并应用于军事红外探测系统。二战以后，美国、英国、苏联、法国等国加强了对红外探测器的研制，从发展 PbS，到 PbTe 和 PbSe 薄膜型红外探测器，在 77K 下响应波长可达 7 μm。同时 InSb 探测器也获得很好的发展。在 8～14 μm 波段，起初采用 Ge:Hg 杂质光电导红外探测器，工作在液氮温度（38 K）；后来又发展了工作在液氮温度（77 K）的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 红外探测器，改变组分 x 数值，可以制备覆盖 1～3 μm,3～5 μm 以及 8～14 μm 三个重要大气窗口的红外探测器。利用窄禁带半导体 HgCdTe 可以制备光导型红外探测器也可以制备光伏型红外探测器。

光导探测器是一种最基本的光子型探测器。窄禁带半导体吸收能量大于禁代宽度的红外光子，使价带中的电子跃迁到导带，在导带中产生非平衡电子，在价带中留下非平衡空穴，于是就改变了样品的电导率。电导率改变量与入射的红外光子通量有关。这就是光电导红外探测。光伏探测器是当前非常重要的另一种光子型探测器。如果把半导体掺杂形成的 p 型半导体和 n 型半导体，制备成 pn 结，则产生的非平衡载流子将在 pn 结的空间电场中运动，从而改变空间电场分布，产生光伏效应，它与入射红外辐射有关。这就是光伏型红外探测器。此外，如果器件结构是金属/绝缘体/半导体，即 MIS 结构，或金属/半导体肖脱基势垒结构，则产生的光生载流子引起表面势的改变，也可用于红外探测。

光导型 HgCdTe 探测器宜于做成单元或线列，由于信号读出问题，不宜做成二维列阵。光伏型探测器光电压输出在 pn 结的两端，在芯片的上下两方，因而宜于做成大规模焦平面列阵红外探测器。

在 20 世纪 80 年代以后由于分子束外延技术生长半导体薄膜材料和半导体低维结构的进展，又出现了 GaAs/GaAlAs 量子阱红外探测器。它利用量子阱导带的子带之间的光跃迁来探测红外。由于量子阱子带结构可以裁剪，设计不同结构可获得需要的响应波长，同时材料生长技术较为成熟，易于制作大规模焦平面列阵。但是由于光耦合问题，量子效率较低，同时响应波段较窄，工作温度较低。但量子阱红外探测器比较有利于制备多色器件。近年来人们进一步探索量子点红外探测器，主要采用 InAs/GaAs，InGaAs/InGaP，Ge/Si 量子点，光可正入射，但设计及生长较为复杂。在新世纪除了进一步发展低温下工作的光子型高灵敏红外探测器以外，常温下工作的红外焦平面探测器也是人们关注的热点。

5.1 光电导器件工作原理

HgCdTe 具有一系列优良特性，是制备红外探测器的最好材料。光子探测器有光伏（PV 模式）和光导（PC）两种模式，而 HgCdTe 的半导体性质适合于这两种工作模式，可以参考以下文献。

下面首先讨论一下光电导探测器的工作原理及其性能的描述方式。对于一个长度是 l、宽度是 w、厚度是 d 的光导器件，连接在如图 15.1-94 所示的电路中。在没有信号辐射的条件时，有

$$U_0 = I_0(R_0 + R_L) \tag{15.1-227}$$

式中，U_0 是施加电压；R_0 是器件的电阻；R_L 是负载电阻。

$$R_0 = \frac{l}{\sigma_0 wd} \tag{15.1-228}$$

σ_0 包括暗电导率 σ_d 和来自背景辐射导致的电导率 σ_b

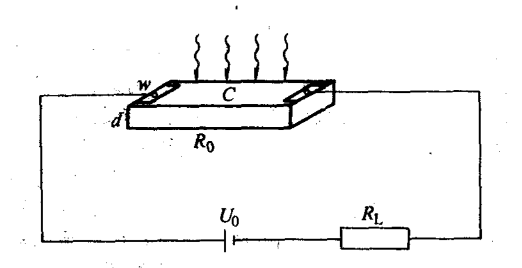


图 15.1-94 光电导探测器工作原理示意图

$$\sigma_0 = \sigma_d + \sigma_b \tag{15.1-229}$$

当有信号辐射时，器件电导率为

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_b + \sigma_s \tag{15.1-230}$$

σ_s 是信号辐射对电导率的贡献，器件电阻变为

$$R = \frac{l}{\sigma wd} \tag{15.1-231}$$

在有信号辐射时，器件两端的电压降，或负载电阻两端的电压降都会与无信号辐射时不同。其差别即为信号电压 U_s，可以推得

$$U_s = \frac{U_0 R_0 R_L}{(R_0 + R_L)^2} \times \frac{\sigma_s}{\sigma} = \frac{U_0 R_0 R_L}{(R_0 + R_L)^2} \times \frac{\Delta n}{(n_0 + n_b)} \tag{15.1-232}$$

式中，Δn 是信号导致光生载流子浓度；n_0 为热平衡载流子浓度；n_b 是背景辐射产生的电子－空穴对浓度。由于一般来说 $R_L \gg R_0$，式中系数项可简化为

$$\frac{U_0 R_0 R_L}{(R_0 + R_L)^2} = \frac{U_0 R_0}{R_0 + R_L} \frac{R_L}{R_0 + R_L} \cong \frac{U_0 R_0}{R_0 + R_L} = V_b \tag{15.1-233}$$

为器件两端的偏置电压，于是

$$U_s = U_b \frac{\sigma_s}{\sigma} = U_b \frac{\Delta n}{(n_0 + n_b)} \tag{15.1-234}$$

在考虑到电子和空穴参与导电的情况下，如果在热平衡时电子和空穴浓度分别为 n_0 和 p_0，它们的迁移率分别为 μ_n 和 μ_p，于是暗电导率为

$$\sigma_d = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p) \tag{15.1-235}$$

同样，如果 n_b 是由背景辐射产生的过剩电子-空穴对浓度，于是

$$\sigma_b = en_b(\mu_n + \mu_p) \tag{15.1-236}$$

当调制的信号辐射入射到器件上时，必须考虑电子和空穴的寿命 τ_n 和 τ_p。如果 η 是量子效率，J_s 是单位时间单位面积上信号光子的数目，即单位面积光子通量，光生载流子的浓度为

$$\Delta n = \eta J_s \frac{wl}{wld}\tau_n = \eta J_s \frac{\tau_n}{d} \tag{15.1-237}$$

$$\Delta p = \eta J_s \frac{\tau_p}{d}$$

则信号光电导为

$$\sigma_s = e(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) = \frac{\eta J_s e}{d}(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p) \tag{15.1-238}$$

把式（15.1-235）～式（15.1-238）代入式（15.1-234），有

$$U_s \approx \frac{\eta J_s(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p)U_b}{d[(n_0\mu_n + p_0\mu_p) + n_b(\mu_n + \mu_b)]} \tag{15.1-239}$$

在光敏面上单位时间得到的信号光子数为 $J_s lw$，其能量为 $J_s lwE_\lambda$，E_λ 是波长为 λ 的光子的能量（$E_\lambda = h\nu = hc/\lambda$），则在面积 $A = lw$ 的光敏面积上的入射光信号功率

$$P_\lambda = J_s AE_\lambda \tag{15.1-240}$$



信号光引起的电压 U_s 与入射光功率 P_λ 之比，定义为电压相应率。从式（15.1-239）和式（15.1-240），光导器件的电压响应率为

$$R_\lambda = \frac{U_s}{P_\lambda} = \frac{\eta(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p)U_b}{AdE_\lambda[(n_0\mu_n + p_0\mu_p) + n_b(\mu_n + \mu_p)]} \tag{15.1-241}$$

光电导器件一般用 n 型材料，对于 n 型材料 $n_0 \gg p_0$，同时背景辐射引起的电导一般也小于暗电流，$\sigma_b \ll \sigma_d$，假定 $\tau_n \approx \tau_p$，于是式（15.1-241）变为

$$R_\lambda = \frac{\eta\tau U_b}{AdE_\lambda n_0} \tag{15.1-242}$$

或写为

$$R_\lambda = \frac{\eta(\lambda)}{lw} \times \frac{\lambda}{hc} \times \frac{U_b\tau}{n_0} \tag{15.1-243}$$

在无漂流和扩散以及等复合的假定下，平均过剩载流子的时间依赖关系由下式得到

$$\frac{\partial\Delta P}{\partial t} = Q_s A\eta = -\Delta P/t \tag{15.1-244}$$

于是

$$\Delta P(t) = Q_s A\eta\tau e^{-t/\tau} \tag{15.1-245}$$

或在频率域中

$$\Delta P(f) = Q_S A\eta\tau[1 + (2\pi f\tau)^2]^{-1/2} \tag{15.1-246}$$

于是频率依赖的响应率可写为

$$R_\lambda(f) = R_\lambda(0)[1 + (2\pi f\tau)^2]^{-1/2} \tag{15.1-247}$$

R_λ（0）是由式（15.1-243）给出的稳态值。

响应率 R_λ 是描述器件特性的重要物理量。但是单用响应率还不能完全描述一个器件的特性，还要看器件噪声的大小。如果一个器件接收很小的功率 $P_{N\lambda}$，它产生的信号电压 U_s，就能与单位频率带宽内的噪声电压相等，则此器件就很灵敏。$P_{N\lambda}$ 是所谓噪声等效功率，显然 $P_{N\lambda}$ 越小，器件越灵敏，探测率越高，探测率定义为噪声等效功率的倒数，由于噪声等效功率正比于噪声电压的方均根值，而噪声电压与器件面积 A 与测量的带宽 Δf 有关，因此消除器件面积与带宽的影响后，探测率为

$$D_\lambda^* = \frac{1}{P_{N\lambda}/\sqrt{A\Delta f}} \tag{15.1-248}$$

如果 $\Delta f = 1$ Hz，则

$$D_\lambda^* = \frac{A^{\frac{1}{2}}}{P_{N\lambda}} = \frac{A^{\frac{1}{2}}R_\lambda}{U_s} \approx \frac{\eta\tau U_b}{A^{\frac{1}{2}}dE_\lambda n_0 U_s} \tag{15.1-249}$$

这里的 P_{NS} 是噪声等效功率，$U_s = U_{N0}$，假定噪声仅为热噪声，所谓 Johnson 噪声极限，于是 $U_s = U_N = (\overline{U}^2)^{\frac{1}{2}} = (4k_B TR\Delta f)^{\frac{1}{2}}$ 这里 $\Delta f = 1$ Hz，以及

$$R = \frac{1}{(\sigma_d + \sigma_b)wd} \approx \frac{l}{en_0\mu_n wd}$$

得出

$$E_\lambda^* = \frac{\eta\tau U_b}{2E_\lambda l}\left(\frac{l\mu_n}{n_0 dtk_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{15.1-250}$$

由式（15.1-250）可见，一般说来，要得到大的探测率，需要有一个大偏置场 $\frac{U_b}{l}$ 施加于一个厚度 d 较小的薄样品，工作在一个低的温度 T，寿命 τ 和迁移率 μ_n 需要大，而载流子浓度 n_0 需要极小。当然，施加的电场增加，焦耳热和产生复合噪声会变得重要。上面的结果只是在 Johnson 噪声极限的情况下成立。

上面对光电导器件的工作原理和性能做了简要描述，这里再在一般情况下讨论器件的重要性能参数。

光谱探测率 $D_\lambda^*(\lambda, f, \Delta f)$ 以及响应率 $R_\lambda(f)$，分别定义为

$$D_\lambda^* \equiv D^*(\lambda, f, \Delta f) = (R_\lambda/U_N)(A\Delta f)^{1/2} \tag{15.1-251}$$

$$R_\lambda = \frac{U_S}{P_\lambda} \tag{15.1-252}$$

或者

$$D_\lambda^* = \frac{U_S}{U_N} \times \frac{(A\Delta f)^{1/2}}{P_\lambda} \tag{15.1-253}$$

式中，U_S 是方均根信号电压；U_N 是方均根噪声电压，是在电子学频率带宽 Δf 内测量的；P_λ 是入射到探测器光敏面上，在光谱 λ 到 $\lambda + \Delta\lambda$ 范围内的入射功率，W；D_λ^* 的单位是 $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$；$R$ 的单位是 V/W。

P_λ 的值可利用黑体源和窄带滤光片来测量或计算。此外，光谱探测率 D_λ^* 的测量可以先测量黑体探测率 $D_B^*(T_B, f, \Delta f)$，再作计算。D_B^* 是对一个温度为 T_b 的黑体辐射源的宽带响应的探测率，定义为

$$D_B^* = \frac{U_S/U_N}{P_B(T_b)}[A\Delta f]^{1/2} \tag{15.1-254}$$

$P_B(T_b)$ 是从温度为 T_b 的黑体辐射的探测到的总的光学功率，等于 P_λ 对所有波长的积分。

由于黑体辐射的光谱分布是已知的，所以，如果量子效率的光谱分布已知，这两种探测率就可以用下式联系起来

$$g = D_\lambda^*/D_B^* \tag{15.1-255}$$

$$g = \frac{\eta(\nu_s)}{\nu_s}\left[\int_{\nu_C}^{\infty}\frac{\eta(\nu)M(\nu, T_B)d\nu}{P_B\nu}\right]^{-1} \tag{15.1-256}$$

式中，ν_s 是信号辐射的频率；$M(\nu, T_B)$ 是温度为 T_B、频率 ν 处的黑体辐射单位频率间隔的功率；P_B 是温度为 T_B 的理想黑体发射的总功率；$\eta(\nu)$ 是量子效率，指频率为 v 的入射光子能转化为多少电子-空穴对。对于光子探测器，信号正比于吸收光子数，从短波处开始，D^* 随波长的增加而增加，直到材料的禁带宽度能量附近，小于禁带宽度以后响应急剧下降直到零。

峰值响应出现在波长位置 λ_p 处，此波长的 D^* 常认为 $D_{\lambda P}^*$。截止波长 λ_c，一般定义为在响应率-波长曲线上，响应率降到峰值响应的 50% 处的波长位置。对应的频率为 ν_c，在 HgCdTe 中 λ_c/λ_p 近似为 1.1。

λ_c 波长一般粗略的计算用 $\lambda_c = 1.24/E_g$ 来估算。实际上禁带宽度处对应的波长位置是 λ 在 λ_p 附近或小于 λ_p 的地方，依赖于样品的厚度。

对于波长大于 λ_c（即 $h\nu < E_g$），由于材料的光吸收系数迅速下降，量子效率 η 快速下降为零。一种简化的近似是假定在小于 λ_c 的所有波长 η 是常数，在其他波长为零。由式（15.1-256）可见，g 的值不仅依赖于 T_B，而且依赖于 λ_c。例如，对于 $T_B = 500$ K，$\lambda_c = 12$ μm，$g = 3.5$。严格说来，必须测量 $\eta(\lambda)$ 的光谱依赖性，再应用式（15.1-256）。

用 $1.24/E_g$ 来计算 λ_{co} 是比较粗糙的，比较严格的计算 λ_{co} 必须考虑光生载流子在样品中的空间分布。实际上，截止波长 λ_c 的位置依赖于样品的厚度，少数载流子的扩散长度以及器件的设计，应该从器件光谱响应的表达式中进行分析。器件的光谱响应率表达式也可以写为

$$R = \frac{\lambda}{hc} \times \frac{U_b}{\phi} \times \frac{\Delta\bar{p}(\mu_n + \mu_p)}{(n\mu_n + p\mu_p)} \tag{15.1-257}$$

式中，U_b 是偏压；ϕ 是入射光子能量；n 和 p 是热平衡电子和空穴的浓度；μ_n 和 μ_p 分别是电子和空穴的迁移率。$\Delta\bar{p}$ 是少数载流子浓度，它依赖于样品的厚度、吸收系数、扩散长度。计算中需要考虑到少数载流子的空间分布。计算 R-λ 曲线，可以得到 R 的峰位 R_{peak} 及半峰高响应的截止位置

R_∞，以及响应的波长位置 λ_{peak} 和 λ_∞，如图 15.1-95 所示。图 15.1-95 对 $x=0.21$ 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 进行计算，温度为 77 K，假定光导器件样品厚度分别为 $d=10\ \mu m$、$20\ \mu m$、$30\ \mu m$，无论厚度怎么变化，E_g 的位置不变，如图中虚线所示。λ_{peak} 和 λ_∞ 的位置都随样品的厚度变化。不同组分的 HgCdTe 光导器件在 77 K 温度下截止波长位置 λ_∞ 与样品厚度的关系如图 15.1-96 所示。从图 15.1-96 可见，在样品厚度从 5 μm 到 50 μm 范围，λ_∞ 随厚度增加而增加较快，50 μm 厚度以上则 λ_∞ 较为缓慢的增长。

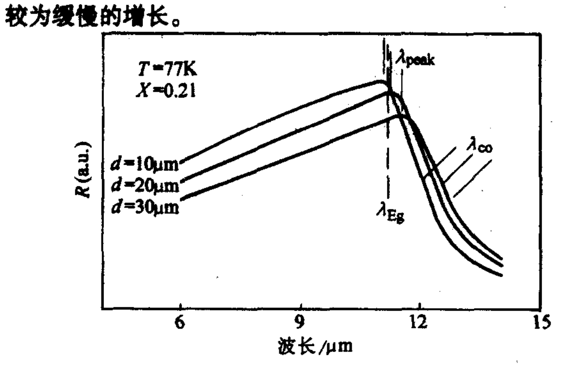


图 15.1-95 厚度为 10 μm、20 μm、30 μm 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 样品（$x=0.21$）的光谱响应率

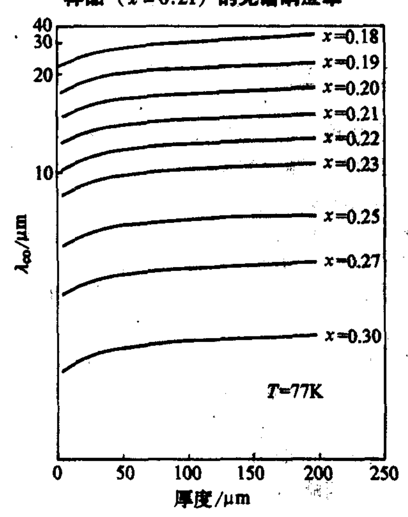


图 15.1-96 不同组分的 HgCdTe 光导器件在 77 K 温度下截止波长位置 λ_∞ 与样品厚度的关系

对不同组分 HgCdTe 光导器件计算不同厚度情况下的电压响应率光谱，可以得到一组 λ_{peak} 和 λ_∞ 的数据，从这些数据可以归纳出一个计及光生载流子空间分布的器件截止波长表达式和峰值响应波长的表达式

$$\lambda_\infty = \frac{a(T)}{x - b(T) - c(T)\lg(d)} \tag{15.1-258}$$

$$\lambda_{peak} = \frac{A(T)}{x - B(T) - C(T)\lg(d)} \tag{15.1-259}$$

式中

$a(T) = 0.7 + 6.7\times10^{-4}T + 7.28\times10^{-8}T^2$

$b(T) = 0.162 - 2.6\times10^{-4}T - 1.37\times10^{-7}T^2$

$c(T) = 4.9\times10^{-4} + 3.0\times10^{-5}T + 3.51\times10^{-8}T^2$

$A(T) = 0.7 + 2.0\times10^{-4}T + 1.66\times10^{-8}T^2$

$B(T) = 0.162 - 2.8\times10^{-4}T - 2.29\times10^{-7}T^2$

$C(T) = 3.5\times10^{-3} - 3.0\times10^{-5}T - 5.85\times10^{-8}T^2$

该式适用于 $0.16<x<0.60$，$4.2<T<300$ K 以及 $5<d<200$ μm。式中，λ_{peak} 和 λ_∞ 的单位以及 d 的单位都用 μm。图 15.1-97 是利用该式计算 λ_∞ 与实验值的比较，图中实验点取自不同实验室的结果。

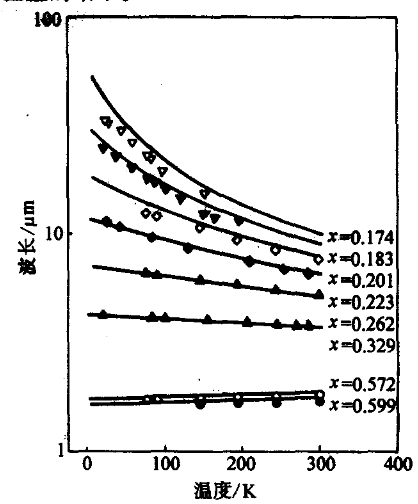


图 15.1-97 利用式（15.1-258）计算得到 λ_∞ 与实验数据的比较

在甚长波碲镉汞红外探测器截止波长设计控制时特别需要考虑到光生载流子空间分布的影响。

5.2 光伏器件

光伏型红外探测是当前红外焦平面列阵器件的工作模式。关于 HgCdTe 红外焦平面的发展情况可以参考 Chu 的文章（Chu 2003，2004）。

三元半导体 HgCdTe 光伏器件由 pn 结组成，辐射在探测器表面下大约几个微米的范围内被吸收，产生电子和空穴，向 pn 结扩散，从而导致 pn 结势的变化，如果 pn 结的外电路两端短路就有电流通过，同时使结中少数载流子的浓度逐渐回到平衡态。如果加上反向偏压，可以把工作点移到电流-电压特性曲线上离开原点所需要的工作点上。由于辐射信号是调制的，以便产生一个交流信号电压，可以把信号从背景噪声产生的直流电压区分开来。光伏器件比光导器件响应更快。图 15.1-98 为光伏器件的结构示意图。

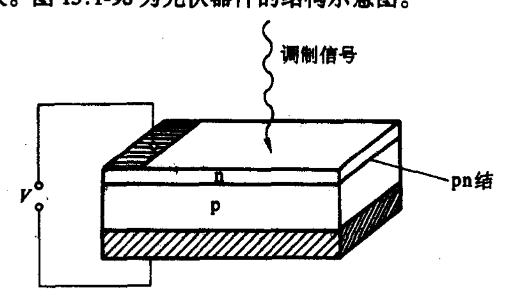


图 15.1-98 光伏器件的结构示意图

一种器件是 n 型层在 p 型材料上方，即 n-on-p；另一种是 p 型层在 n 型材料上方，即 p-on-n。光伏器件的灵敏度能用两个参数描述：一个是量子效应 η，为每个入射光子在结区范围内产生的光生载流子的数目；另一个是零偏压结的电阻，$R_0 = \left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_{V=0}$。在有光辐射的情况下，二极管的总电流 I_t 由光生电流 I_p 加上暗电流 $I_d(U)$ 组成，在理想情况下，暗电流是

$$I_d(U) = I_0\left(\exp\frac{eU}{k_B T} - 1\right) \tag{15.1-260}$$

I_0 是二极管的饱和电流，光电流是沿着正向电流相反的方向，于是

$$I_t = -I_p + I_d(U) \tag{15.1-261}$$

光电流可以表达为



$$I_P = e\eta Q \tag{15.1-262}$$

这里 Q 是每秒入射的光子数。对于施加小的偏压 U，假定暗电流是线性依赖于偏压，于是有

$$I_t = -I_P + \frac{U}{R_0} \tag{15.1-263}$$

如果施加的偏压使暗电流正好等于光生电流，则总电流为 0，于是

$$U = R_0 I_P = R_0 e\eta Q \tag{15.1-264}$$

入射辐射的功率 P_λ 由单位时间入射的光子数 Q 乘上每个光子能量给出，于是

$$U = \frac{e\eta R_0 P_\lambda}{E_\lambda} \tag{15.1-265}$$

于是电压响应率为

$$R_{U\lambda} = \frac{U}{P_\lambda} = \frac{e\eta R_0}{E_\lambda} \tag{15.1-266}$$

此时的信号电压相应等于 Δf 带宽的 $r\cdot m\cdot s$ 噪声电压。设此时主要是 Johnson 噪声电压，为

$$\sqrt{\overline{V_N^2}} = \sqrt{4k_B T R_0 \Delta f} \tag{15.1-267}$$

如果 $\Delta f = 1$ Hz，在光生电压刚好等于噪声电压时，此时的入射辐射功率为噪声等效功率 $P_{N\lambda}$。从式（15.1-265）和式（15.1-266）有

$$\left(\frac{e\eta R_0}{E_\lambda} P_{N\lambda}\right)^2 = 4k_B T R_0 \tag{15.1-268}$$

$$P_{N\lambda} = \frac{2E_\lambda (k_B T)^{\frac{1}{2}}}{e\eta R_0^{\frac{1}{2}}} \tag{15.1-269}$$

如果探测器的面积为 A，探测率为噪声等效功率的倒数，去除器件面积的影响，为

$$D_\lambda^* = \frac{A^{\frac{1}{2}}}{P_{N\lambda}} = \frac{e\eta (R_0 A)^{1/2}}{2E_\lambda (k_B T)^{1/2}} \tag{15.1-270}$$

可以看出探测器正比于量子效率 η 正比于器件面积与电阻乘积的平方根 $\sqrt{R_0 A}$。根据式（15.1-228），在小 U 时有

$$I(U) = I_0 \frac{eU}{k_B T} - I_0 \tag{15.1-271}$$

于是 $R_0 = \left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_{V=0} = \frac{k_B T}{e I_0}$，有

$$D_\lambda^* = \frac{e^{\frac{1}{2}} \eta A^{\frac{1}{2}}}{2E_x I_0^{\frac{1}{2}}} = \frac{e^{\frac{1}{2}} \eta}{2E_x J_0^{\frac{1}{2}}} \tag{15.1-272}$$

这里 J_0 是饱和电流密度。$J_0^{\frac{1}{2}}$ 也可以用热平衡时电子和空穴的密度和它们的迁移率及寿命来表示。要使饱和电流小，就必须让多数载流子密度大，以使少数载流子浓度适当小。

以上计算亦可以对施加反向偏压的情况进行，但此时必须考虑散粒噪声，计算结果探测率增加要乘上一个$\sqrt{2}$的因子。

为增加量子效率 η，必须使器件表面对于辐射的反射率要小，还要小的表面复合速度，结的深度要小于空穴扩散长度，响应速度受光激发载流子寿命限制，也受结电容等电路系数的限制。

编写：褚君浩（中国科学院上海技术物理研究所）



第2章　半导体低维结构红外材料

红外光源与红外探测作为红外研究及应用的两个方面，一直得到相关领域的充分关注。近年半导体低维结构/材料的发展表明，通过调整材料的结构和组分，可以方便地调节带间/带内跃迁能量，因而可以实现不同波段红外发光与探测，使得半导体低维结构材料在这两个方面均具有重要应用前景。

在1990年代以前，含锑半导体中红外激光器的发展主要依赖于液相外延（LPE）技术。利用这一技术，Bochkarev等人制备了包含GaInAsSb有源区和AlGaAsSb包覆层、工作波长为2.3 μm的双异质结激光器。在室温和连续工作模式下，其临界电流密度低达1.5 kA·cm^2。为了进一步提高性能并向长波方向扩展，显著降低俄歇复合是非常必要的。这就要求在器件结构上有大的改进，比如采用量子阱结构。遗憾的是，液相外延技术难于满足这样的要求。

而1990年以后发展起来的分子束外延（MBE）和有机金属气相外延（OMVPE），则为大幅度提高含锑半导体激光器的性能奠定了基础。1992年，Choi等人首次报导了第一型GaInAsSb /AlGaAsSb量子阱激光器。其工作波长为2.1 μm，室温下的临界电流密度仅约为260 A·cm^2。其后，MBE或OMVPE方法相继成功地制备出了包括InAsSb/InAlAsSb和InAsSb/InAsP等在内的不同量子阱结构激光器，其工作波长则覆盖1.9～4.5 μm。此外，基于第二型带间跃迁的第二型激光器也得到快速发展。比较而言，第二型激光器，尤其是级联激光器，具有两个显著特点：一是往长波方向，激光器工作波长可以突破半导体带隙的限制；二是俄歇复合可以有效降低。

制备量子级联激光器的材料是在GaAs和InP衬底上用MBE方法生长的合金，具有带隙能量较高，制备工艺成熟等优点。这使得量子级联激光器与用窄禁带半导体如InAs-、InSb-基合金制备的传统中红外二极管激光器相比，具有更容易加工，更为可靠等优点。

在中红外和长波红外区域，基于子带间单极跃迁的量子级联半导体激光器则占有明显的优势。1971年，Kazatinov等人提出了光助隧穿的概念，即带间子带的发光能量等于隧穿初态和终态电子能级的差异。1986年，Capasso提出隧穿电子在量子阱区带内子带发光的新思想。1988年，Liu（刘惠春）建议采用三阱结构实现中远红外发光。但随后人们逐步认识到，由于载流子辐射寿命为纳秒（10^{-9} s）量级，远远高于光学声子的能量寿命（10^{-12} s），要实现高于光学声子能量（36 meV）的带内子带粒子数反转相当困难。1990年初，贝尔实验室采用InGaAs/InAlAs体系，设计了三阱结构，并将注入阱的阱宽压缩至0.8～1 nm。从而将注入阱能级到有源阱能级的光子跃迁寿命降至光学声子能量寿命数量级，使有源区带内子能级间的粒子数反转成为可能，并于1994年宣布发明了第一只4.3 μm的中红外量子级联激光器。

就探测器而言，在利用带间跃迁实现红外探测时，半导体材料的禁带宽度都必须较待探测红外光波能量为低。比如要探测波长 $\lambda \geqslant 10$ μm的红外信号，则材料的禁带宽度就必须低于0.1 eV。到目前为止，虽然在红外探测器应用领域，HgCdTe仍是最常用的半导体材料，却面临着越来越多的挑战。替代HgCdTe主要是基于技术上的考虑。一方面，脆弱的Hg-Te键导致了材料体内以及表面和界面的不稳定性；另一方面，大规模光伏HgCdTe红外焦平面阵列研制上进展较慢。因此人们在寻求HgCdTe以外红外探测的新手段。

基于子带间跃迁的量子阱红外探测器（QWIP）是一种选择。

在后续章节中，首先给出有关半导体低维结构单元的基本概念和主要物理特征，然后着重讨论“级联”结构的工作原理、器件结构及其基本特性，最后简述半导体低维结构的常用制备方法。

1　半导体低维结构单元

在红外光电领域，半导体低维结构的应用主要包括红外探测与红外光源两个方面。其中涉及的核心物理过程是，在相关量子能级之间对应于吸收/发射光子的电子跃迁。发生在导带与价带之间的电子跃迁称为带间跃迁；而电子从导带一个能级跃迁到导带另一个能级则被称为子带间跃迁。由于相应于两种不同跃迁的能量落在近红外到远红外波段，藉此可以实现相应波段的红外探测/发光。

半导体材料的低维结构单元可以分为量子阱、量子线、量子点等三类。基于带间跃迁，可以用于红外波段的有Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体MCT和InSb等含锑Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体，其中后者的应用波段大致可以做到5 μm。

通过在结构单元系统的基础上，按照理论设计，制备出特定的低维结构体系，可以实现子带间跃迁，从而突破材料禁带宽度的局限。这样，很多Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体材料系统均可应用，相应的波段也可以扩展到远红外。

本节首先简单介绍低维结构单元的量子结构特征，然后列举适于红外应用的低维结构体系。

1.1　低维结构单元基本概念

相对于半导体体材料，量子阱是指，在一半导体薄层（厚度通常小于15 nm）的两侧分别包裹一层禁带宽度相对较宽的半导体势垒层所形成的结构。其量子约束出现在材料的生长方向（通常称为 z 方向），载流子只能在垂直于 z 方向的平面（xy 平面）内自由运动。因此，量子阱也常称为二维结构。

如果通过一定途径，在 xy 平面内的一个方向（如 y 方向）引入进一步的量子约束，使得载流子只能在 x 方向自由运动，便构成了量子线，也称为一维结构。

量子点则是指，在 xyz 三个方向均存在量子约束。载流子在全部三个维度上均不能自由运动，因此，也称为零维结构。

根据量子力学基本原理，如果载流子被限制在低维结构如二维量子阱或一维量子线或零维量子点中，且这种低维结构的线度与载流子的德布罗意波长相当，则载流子的态密度等电子属性将表现出量子特征。

1.2　能量的色散关系

在三维晶体中，带边载流子的运动可用一准粒子模型来描述。准粒子的有效质量 m^* 计及了其与周期性晶场的相互作用。在一级近似下，m^* 不依赖于方向，准粒子的本征能量 E^{3D} 是在 k 空间各向同性的连续能量分布

$$E^{3D}(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \qquad (15.2\text{-}1)$$

式中，k_x、k_y、k_z 分别代表沿 x、y、z 方向的波数。

1.2.1　量子阱

相对于三维体材料，量子阱结构在沿着材料生长方向引



入了量子束缚。在抛物线近似下，式（15.2-1）对于二维量子阱有

$$E^{2D}=E_{z,n_z}+\hbar^2/2m_{xy}^*(k_x^2+k_y^2) \quad (15.2\text{-}2)$$

式中，能量 $E_{z,nz}$ 可以在有效质量近似的框架下由下面的 Schrödinger 方程来表示

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_z^*}\frac{\partial^2}{\partial z^2}+V(z)\right]Z(z)=E_{z,n_z}Z(z) \quad (15.2\text{-}3)$$

式中，m_z^* 是阱层（w）材料或者垒层（b）材料的载流子有效质量；$V(z)$ 是载流子势阱深度；$Z(z)$ 是载流子量子限制态的包络波函数。

对于一种极端情形，即 $V(z)\to\infty$，为无限深量子阱。$E_{z,n}$ 有解析解

$$E_{z,n_z}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2m_z^*}\left(\frac{n_z^2}{L^2}\right) \quad (15.2\text{-}4)$$

由此可以看出，量子阱中载流子的能量本征值实际上是由连续量和分立量两部分构成的。由三维到二维，能带相应地由连续分布变到由 n 决定的一系列子带。

实际量子阱的势垒通常是有限高的。在有限深量子阱情况，假定势阱对势阱中线有反射对称性，$V(z)=V(-z)$，则在方势阱近似下，式（15.2-3）的解只能是奇宇称态或偶宇称态。偶宇称态下可写为：

$$Z(z)=\begin{cases}\cos kz & \text{当}\,|z|<L/2\\ Be^{-\kappa(|z|-L/2)} & \text{当}\,|z|>L/2\end{cases} \quad (15.2\text{-}5)$$

奇宇称态下波函数可写为

$$Z(z)=\begin{cases}\sin kz & \text{当}\,|z|<L/2\\ Be^{-\kappa(|z|-L/2)} & \text{当}\,|z|>L/2\end{cases} \quad (15.2\text{-}6)$$

式中，L 为量子阱的宽度。本征值由 $E_{z,n_z}=\hbar^2k_{z,n_z}^2/2m_{z,w}^*$ 或 $E_{z,n_z}=V-\hbar^2\kappa_{z,n_z}^2/2m_{z,b}^*$ 决定，其中 $0<E_{z,n_z}<V_{z,0}$。根据边界条件，不难导出 k_{z,n_z} 和 κ_{z,n_z}

$$\kappa_{z,n_z}=\begin{cases}(m_{z,b}^*/m_{z,w}^*)k_{z,n_z}\tan(k_{z,n_z}L/2)\\ \text{当}\tan(k_{z,n_z}L/2)>0\\ -(m_{z,b}^*/m_{z,w}^*)k_{z,n_z}\cot(k_{z,n_z}L/2)\\ \text{当}\tan(k_{z,n_z}L/2)<0\end{cases} \quad (15.2\text{-}7)$$

和

$$k_{z,n_z}=\begin{cases}k_{z,0}\left(\dfrac{m_{z,w}^*}{m_{z,w}^*+m_{z,b}^*\tan^2(k_{z,n_z}L/2)}\right)^{1/2}\\ \text{当}\tan(k_{z,n_z}L/2)>0\\ k_{z,0}\left(\dfrac{m_{z,w}^*}{m_{z,w}^*+m_{z,b}^*\cot^2(k_{z,n_z}L/2)}\right)^{1/2}\\ \text{当}\tan(k_{z,n_z}L/2)<0\end{cases} \quad (15.2\text{-}8)$$

式中

$$k_{z,0}=\left(\frac{2m_{z,w}^*V_{z,0}}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad (15.2\text{-}9)$$

如果异质结两种晶体材料的晶格常数不同，就会产生应变。相应地，会导致能带形状的变化。同时，由于应变降低了能带的不对称性，还会引起能级分裂。关于应变对带边的调整，可以采用“模型-固体”理论来确定参数 $V_{z,0}$。

实际上，半导体能带的抛物线性近似只有在 $k_{xy}\sim0$，即布利渊区中心处成立。随着 k_{xy} 增大，相应的有效质量也将增大。为此，Kane 考虑了窄禁带半导体中不同能带之间的相互作用，提出了一个简单模型。

对于导带，色散关系的二级近似可表示为

$$E_{z,n}^{2D}(k_{xy})=E_{z,n}+\frac{\hbar^2k_{xy}^2}{2m_{xy}^*(E)}$$

$$m_{xy}^*(E)=\frac{m_{xy}^*}{1+\sqrt{4\alpha(E-E_{z,n})/E_g}} \quad (15.2\text{-}10)$$

$$\alpha=-\frac{(1-m_{xy}^*/m_0)^2[3E_g^2+4E_g\Delta^{so}+2(\Delta^{so})^2]}{(E_g+\Delta^{so})(3E_g+2\Delta^{so})}$$

类似的关系同样适用于轻空穴价带。对于重空穴，由于在给定能量处态密度高，一般不须考虑类似的非抛物线性修正。

1.2.2 量子线和量子点

量子线和量子点的色散关系可以采用类似的方法加以处理。

如果在空间方向上载流子的运动受到进一步的限制，则相应地将出现新的量子化。对于一维量子线，如果在 z 和 x 方向上的势垒可以看成是无限高的，则能量本征值可表示为

$$E_{n_x,n_z}^{1D}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2}\left(\frac{n_x^2}{m_x^*L_x^2}+\frac{n_z^2}{m_z^*L_z^2}\right)+\frac{\hbar^2k_y^2}{2m_y^*} \quad (15.2\text{-}11)$$

可以看出，载流子的能量本征值也是由连续量和分立量两部分构成的。所不同的是，两维的束缚导致了单一方向的子带结构。

对于量子点这样的零维系统，假设势垒具有无限高长方体形状，其载流子能量本征值可以表示为

$$E_{n_x,n_y,n_z}^{0D}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2}\left(\frac{n_x^2}{m_x^*L_x^2}+\frac{n_y^2}{m_y^*L_y^2}+\frac{n_z^2}{m_z^*L_z^2}\right) \quad (15.2\text{-}12)$$

式中，n_x、n_y、n_z 为量子数，均为整数，但不能同时为零；L_x、L_y、L_z 分别为量子点沿 x、y、z 方向的尺寸；m_x^*、m_y^*、m_z^* 是三个方向上的有效质量。显然，载流子在量子点中是完全局域化的，因而只有分立能级。

实际的量子点通常不是规则的长方体型，且势垒也非无限高。在此情况下，能量本征值就必须通过数值解 Schrödinger 式来确定。

1.3 态密度函数

伴随着色散关系的维度相关性，载流子的态密度也因实空间的局限而变化。根据态密度的定义

$$\rho(E)=2\sum_{n,k}\delta(E-E_n(k)) \quad (15.2\text{-}13)$$

式中，δ 表示 δ 函数；$E_n(k)$ 代表系统的本征能量，可以得到不同系统的态密度分布

$$\rho^{3D}(E)=\frac{(2m^*/\hbar^2)^{3/2}}{2\pi^2}\sqrt{E}$$

$$\rho^{2D}(E)=\sum_{n_z}\frac{m^*}{\pi\hbar^2L_z}H(E-E_{n_z})$$

$$\rho^{1D}(E)=\sum_{n_x,n_z}\frac{(m^*/2\hbar^2)^{1/2}}{\pi L_xL_z}\frac{1}{\sqrt{E-E_{n_x}-E_{n_z}}}$$

$$\rho^{0D}(E)=\sum_{n_x,n_y,n_z}\frac{1}{L_xL_yL_z}\delta(E-E_{n_x}-E_{n_y}-E_{n_z}) \quad (15.2\text{-}14)$$

式中，m^* 是载流子有效质量，这里近似认为其值是各向同性的；E 是相对于能带带底的能量；$H(E)$ 是单位阶跃函数，有关系 $H(E\geqslant0)=1$ 和 $H(E<0)=0$；$\delta(E)$ 是 delta 函数。图 15.2-1 给出了材料维度及相应态密度分布示意图。

可以看出，在三维系统中，载流子的本征能级是准连续分布的，相应地，态密度随能量的平方根增加。而在二维量子阱中，由于最低能级相对于三维的向高能方向移动了二维子带的第一级量化能，相应地，态密度在第一子带能级以下保持为零，而在能量达到第一子带能时阶跃到一恒定值，并一直保持到下一个子带能级，整体上，表现出楼梯形能量依赖关系。对于一维量子线，类似地，态密度在能量升高到高一级亚带能级时也表现出阶跃特性。所不同的是，其后态密

度将随能量升高而按照 $E^{-1/2}$ 比例下降，直到下一个子带能级，又一次表现出阶跃上升。对于量子点，因为能级是分立的，导致了态密度是一系列 δ 函数的叠加。在具体能级上，只能填充两个不同自旋态的电子。

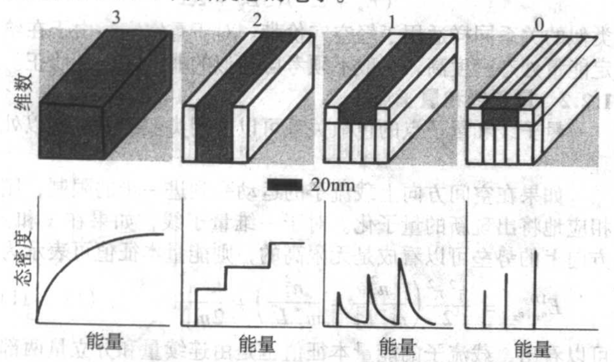


图 15.2-1 材料维度、能级及相应态密度分布示意图

1.4 光学跃迁与选择定则

与半导体低维结构相关的光学跃迁可分为两类：带间跃迁和带内跃迁。后者也称为子带间跃迁。

带间跃迁发生在导带与价带之间，涉及电子和空穴两种载流子，因而是偶极跃迁。跃迁能量对应于

$$E_{\text{inter}} = E_g + E_{c,n_c} + E_{v,n_v} - E_{ex} \tag{15.2-15}$$

式中，E_{c,n_c} 和 E_{v,n_v} 分别表示电子和空穴的能级；E_{ex} 为激子束缚能。

带内跃迁则发生在导带或价带内的不同子带之间，仅涉及一种载流子，因而是单极跃迁。

图 15.2-2 给出了带间和带内吸收跃迁示意图。图中Ⅰ表示价带到导带的带间跃迁。Ⅱ表示分别发生在导带和价带内子能级之间的带内跃迁，包括两束缚能级之间的带内跃迁以及束缚能级到连续态之间的带内跃迁。

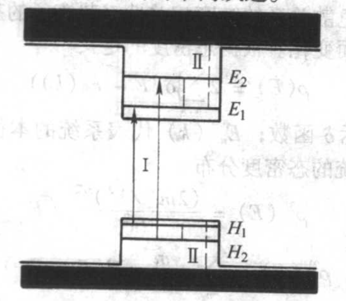


图 15.2-2 量子阱中带间和带内吸收跃迁示意图

在对称量子阱中，光跃迁可以借助于有效质量理论来描述。在电偶极子近似下，发生在初态 i 和终态 j 之间的光跃迁矩阵元 p_{ij} 可以表示为

$$p_{ij} = \langle \Psi_j \mid \varepsilon \cdot p \mid \Psi_i \rangle \tag{15.2-16}$$

式中，ε 是光场的偏振矢量；p 是动量操作符；Ψ_j 和 Ψ_i 是终态和初态的波函数。在包络函数理论中，波函数 Ψ_i 可以表示为带边函数 u_i 与一个空间缓变函数 $F_i(r)$ 的乘积

$$\Psi_i = u_i(r) \cdot F_i(r) = u_i(r) \cdot e^{(ik_{/\!/} \cdot r_{/\!/})} \cdot \phi_i(z) \tag{15.2-17}$$

式中，$u_i(r)$ 代表量子阱带边附近的 Bloch 波函数部分；$k_{/\!/}$ 和 $k_{\perp}$ 是量子阱平面内的波矢和空间矢量；$\phi_i(z)$ 是 z 方向电子的包络波函数。由此，光跃迁矩阵元可以表示为

$$p_{ij} = \varepsilon \cdot \langle u_j \mid p \mid u_i \rangle \cdot \langle F_i \mid F_j \rangle + \langle u_j \mid u_i \rangle \cdot \langle F_j \mid \varepsilon \cdot p \mid F_i \rangle \tag{15.2-18}$$

式中，右边第一项描述了带间光跃迁矩阵元；第二项则给出了带内跃迁的选择定则。值得指出的是，带间光跃迁发生在带边的不同 Bloch 态之间，而带内跃迁则发生在不同的包络波函数之间。对于带内跃迁，i 和 j 亚带波函数的 Bloch 部分是相同的，因而有 $\langle u_j \mid u_i \rangle = \delta_{ij}$，$i \to j$ 带内跃迁矩阵元可以表示为

$$\langle F_j \mid \varepsilon \cdot p \mid F_i \rangle = \frac{i\sqrt{2(E_j - E_i)m_0}}{e\hbar}\mu_{ij}$$

$$\mu_{ij} = e\langle \phi_j(z) \mid z \mid \phi_i(z) \rangle \cdot \varepsilon \cdot \hat{z} \tag{15.2-19}$$

式中，μ_{ij} 是带内跃迁偶极子；$\hat{z}$ 是 z 方向的单位矢量；e 是电子电荷；E_i 和 E_j 是 i 和 j 本征态的本征能量；m_0 是自由电子质量。可以看出，带内跃迁偶极子与偏振矢量 ε 以及初终态的包络函数有关。由于 z 是奇函数，导致对称量子阱中带内跃迁只能发生在具有相反宇称的包络波函数之间。对于非对称量子阱，比如耦合量子阱、阶梯量子阱以及直流偏置量子阱，原则上所有跃迁都是许可的。

对于无限高势垒量子阱，带内跃迁偶极子可以化为

$$\mu_{ij} = \frac{8e}{\pi^2} \times \frac{ij}{(j^2 - i^2)^2} L_w \sin\theta \tag{15.2-20}$$

式中，L_w 是量子阱的厚度；θ 是入射光线与量子阱表面法方向的夹角。很显然，当 $\theta = 0°$，即当入射光线与量子阱表面垂直因而光偏振方向与量子阱生长方向垂直时，带内跃迁偶极子为零。这是所谓的偏振选择定则。褚等人借助于傅里叶变换红外光谱仪，测量了 InGaAs/GaAs 多量子阱中的带内吸收谱，从而直观地证明了这一选择定则。实验采用了波导形状的样品，如图 15.2-3 所示。样品侧面与量子阱层成 45°，而入射光线与样品侧面垂直。测量中，光偏振方向可通过起偏器调节。图中 TE 偏振平行于量子阱层，而 TM 偏振有一分量与量子阱层垂直。

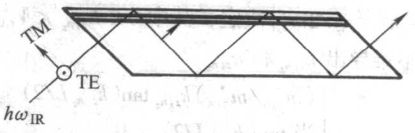


图 15.2-3 波导状几何结构中的带内子带吸收示意图

对于 $\theta = 90°$，μ_{ij} 有极大值。不难得出，基态（i）和第一激发态（j）之间跃迁的带内偶极子可以表示为

$$\mu_{12} = \frac{16}{9\pi^2} eL_w \approx 0.18 eL_w \tag{15.2-21}$$

根据振子强度 f_{ij} 的定义，可得无限深量子阱的基态（i）和第一激发态（j）之间跃迁

$$f_{12} = |p_{12}|^2 = \frac{2m_0(E_2 - E_1)}{e^2\hbar^2}\mu_{12}^2 = 0.96\frac{m_0}{m^*} \tag{15.2-22}$$

显然，振子强度与跃迁能量无关，而与载流子的有效质量成反比。

对于量子线和量子点系统可以进行类似的讨论。可以证明，在量子线中，偏振矢量平行于量子线轴的光跃迁是禁戒的。

对于量子点系统，原则上没有禁戒方向。两子带能级之间光跃迁的实际偏振方向将取决于相关态空间函数的对称性。这意味着，通过简单的对称性考虑即可预测带内跃迁偶极子的偏振特性。值得注意的是，垂直入射的带内吸收在量子阱中通常是禁戒的，而在量子线和量子点中则是许可的。这对于发展垂直辐照红外探测器是很有意义的。

量子结构中，亚带 1→2 跃迁的带内吸收系数可以表示为

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi E_{21} e^2 (n_1 - n_2)}{2\varepsilon_0 c\bar{n} m_0 \omega\Omega} fg(E_{21} - \hbar\omega) \tag{15.2-23}$$

式中，$n_1 - n_2$ 是有源区体积 Ω 内能够吸收光子的载流子数；ε_0 是介电常数；$\bar{n}$ 是折射率；f 是振子强度；g 是谱线的线

性函数。

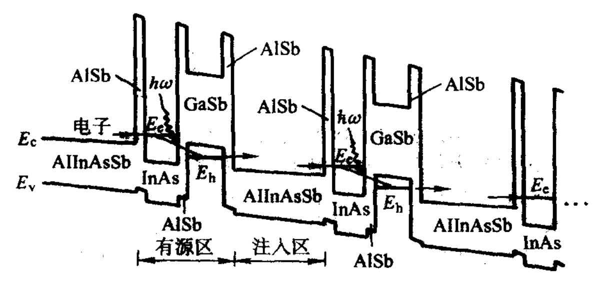
2　红外低维结构工作原理

2.1　低维结构带间级联激射原理

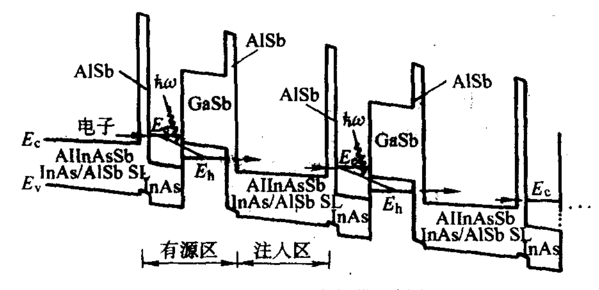
量子级联激射类似于瀑布。当电流流过整个结构时，电子逐级地跌落到低能台阶上。并且，每跌落到一个新台阶，便发射一个光子。在每一级上，电子在两个束缚能级之间发生量子跃迁。所发射的光子在内置的两面反射镜之间来回反射，激发其他量子跃迁并因而发射更多光子。这样的放大过程保证了高输出功率。

带间级联激光器是以导带中的电子与价带中的空穴之间光跃迁为基础的。

它的级联特征通过采用第二型异质结构来保证：借助于强空间带间耦合或隧穿，前级价带中的电子可以进入后级导带中。由于采用第二型异质结构，发射波长理论上可以远超过传统第一型异质结构带间激光器，从而扩展到远红外区。例如 Zhang 等人观察到带间级联器件在室温下长达 15 μm 的电致发光谱。



(a)基于 InAs/AlSb/GaSb 第二型量子阱内带间跃迁的量子级联激光器能带结构



(b) 第二型量子阱结构中的强空间带间耦合(Yang 2000)

图 15.2-4　量子级联激光器能带结构

图 15.2-4a 给出了基于 InAs/AlSb/GaSb 第二型量子阱内带间跃迁的量子级联激光器能带结构（Yang 2000）。其中每一个有源区由一个 InAs/AlSb 量子阱和一个 GaSb/AlSb 量子阱构成。两个量子阱能带结构的设计同时保证 InAs 量子阱的导带的基态能级高于 GaSb 量子阱的价带顶，和 GaSb 量子阱的价带空穴基态能级高于 InAs 量子阱的导带底。由于重空穴是局域化在 GaSb 量子阱内的，为保证电子和重空穴态之间的足够重叠，GaSb 层需要足够薄。另一方面，薄 GaSb 层却无法有效地阻止电子的泄漏。

解决这一矛盾的一种有效方法是将图 15.2-4a 中的 E_h 设计为轻空穴能级。轻空穴态能够穿透泄漏窗口进入 InAs 层，与导带形成强耦合。这样可以保证 GaSb 层相对独立地进行阻止电子泄漏和提高电子注入效率两方面优化。由于轻空穴的高带间隧穿率，也能形成高粒子数反转效率。这样的带间跃迁设计有效地消除了子带间声子辐射导致的非辐射弛豫过程。同时，由于重空穴态束缚在相对较厚的 GaSb 层内，它与电子态的重叠较小，两者之间的光跃迁率因而很低，在传统带间跃迁中红外激光器中占非辐射损耗主导地位的俄歇复合（Auger recombination）也因此得到有效降低。

光跃迁主要决定于两相邻量子阱之间的空间带间耦合。通过调节该耦合，即改变 InAs 和 GaSb 量子阱之间 AlSb 势垒层的厚度，也可达到控制增益谱的目的。实际上，也可省掉这一势垒层，使波函数的空间叠加达到最强。能带结构如图 15.2-4b 所示。结果是，在不损失 InAs 量子阱中电子约束的情况下，使增益得到加强。由 E_e 和 E_h 决定的的辐射波长可通过调节 InAs 和 GaSb 量子阱层的厚度，从中红外一直扩展到远红外（约 100 μm）。

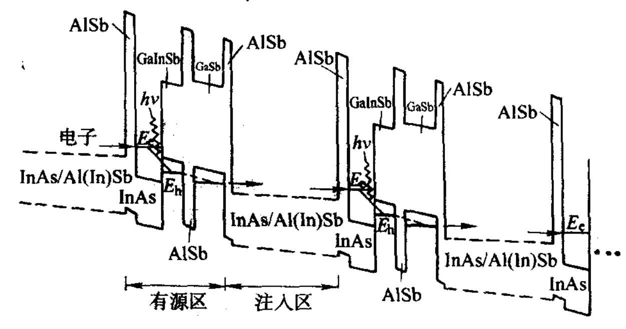


图 15.2-5　基于 InAs/AlSb/GaInSb 第二型量子阱内电子-重空穴带间跃迁的量子级联激光器能带结构

另一种有效方法是仍采用电子-重空穴复合模式，但在结构上采用价带耦合双量子阱，如图 15.2-5 所示。第一个量子阱为 GaInSb，其厚度做得足够窄，从而保证束缚于量子阱的重空穴基态 E_h 波函数能在空间上与 InAs 量子阱层足够接近。据此可以获得可观的电子-重空穴光跃迁率。量子阱厚度的选择同时能够增大价带中子能级之间的间隔，从而有利于降低俄歇复合损耗。第二个量子阱为相对较宽的 GaSb 层，它与下一级注入区相邻。通过合适选取厚度，可以使其轻空穴基态能级高于相邻注入区的导带底。这一结构的好处在于，InAs 量子阱层的电子泄漏被很好地阻塞，从而可以得到近于 100% 的注入效率。同时，轻空穴态将为载流子快速地由 GaSb 量子阱层藉带间隧穿输运到下一级注入区通过通道。由于带间弛豫时间远远大于载流子传过有源区的时间，粒子数反转因而可以很快地建立起来。

值得指出的是，上述讨论的器件结构是电子注入型的，其激射过程通过由 n 型掺杂的注入区注入电子实现。实际上，有多种变通结构包含 p 型掺杂的注入区或同时具有 n 和 p 型掺杂的注入区（Yang 2000）。

2.2　低维结构子带间级联激射原理

图 15.2-6 给出了基于子带间跃迁的 $Ga_{0.47}In_{0.53}As/Al_{0.48}In_{0.52}As$ 量子阱级联激光器导带能级示意图（Gmachl 2001），包括两个有源区和其间的注入区。所加的外电场用电子势的线性梯度来表示。量子阱和势垒之间的导带不连续量大致为 520 meV。图中同时给出了与激射跃迁相关的三个能级及其波函数的模平方的理论结果结果。

有源区中量子阱厚度分别取为 6.0 nm 和 4.7 nm，其间的势垒厚度为 1.6 nm。如此结构将导致 3 和 2 子能级间能量差为 207 meV（相应波长为 6 μm），2 和 1 子能级间能量差为 37 meV。后者的选取考虑了尽可能接近于 InGaAs/AlInAs 有源区材料的 LO 声子模的能量。通过施加合适偏置电压，使每一有源-注入级的电压降落为 0.29 V，就能保证电子从注入区隧穿到有源区的上激射态 3 上。随后，电子将非常快地发射出 LO 声子，并散射到 2 和 1 低能级上。根据 Fröhlich 相互作用模型，散射时间可以确定为 $\tau_{32}=2.2$ ps 和 $\tau_{31}=2.1$ ps。据此，可以计算出激射上能级的寿命

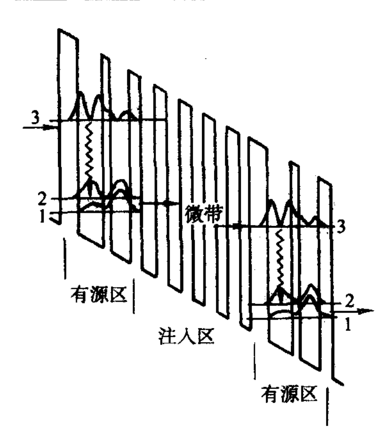


图 15.2-6 $Ga_{0.47}In_{0.53}As/Al_{0.48}In_{0.52}As$ 量子阱级联激光器导带能级示意图。其中给出了两个有源区和其间的注入区。同时给出了激光跃迁相关的三个子能级的波函数的模平方（标注为 1，2，和 3）。激光跃迁用波状箭头表示，电子的流动则用直线箭头表示

$$\tau_3 = \frac{1}{1/\tau_{32} + 1/\tau_{31}} = 1.1 \text{ ps} \quad (15.2\text{-}24)$$

下激射态 2 与能级 1 之间的散射时间可以类似地确定

$$\tau_{21} = \tau_2 = 0.3 \text{ ps} \quad (15.2\text{-}25)$$

如此短的散射时间是由该跃迁与 LO 声子的共振特性决定的。由于 $\tau_{32} \gg \tau_2$，只要电子能够通过隧穿足够快地由前级注入区供给能级 3，并能从能级 1 快速地隧穿到下一级注入区，粒子数反转就将在激射能级 3 和 2 之间出现，激射因而成为可能。进入注入区的电子在外电场的作用下，重新获得能量并最终被注入到下一级有源区。虽然激射现象在单有源区和多达 100 个有源区的激光器中均能发生，典型的量子级联激光器多由 20～30 个有源-注入区交替构成。

根据速率方程模型并考虑到态 3 和 2 上由 Fermi 分布引起的激射跃迁展宽，可以得到单位电流增益，即增益系数 g

$$g = \tau_3\left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_{32}}\right)\frac{4\pi e z_{32}^2}{\lambda_0 \varepsilon_0 n_{\text{eff}} L_p} \times \frac{1}{2\gamma_{32}} \quad (15.2\text{-}26)$$

式中，λ_0 是真空中波长；ε_0 是真空介电常数；e 是单位电荷；n_{eff}是有效折射率；L_p 是一个有源-注入周期的厚度；$2\gamma_{32}$是激射光谱的半高全宽；z_{32}是光偶极矩阵元。对于图所示的实例，可以得出，$\lambda_0 = 6\ \mu\text{m}$，$n_{\text{eff}} = 3.25$，$L_p = 47$ nm，$2\gamma_{32} \sim 20$ meV，$z_{32} = 2.0$ nm，因而得出 $g = 30$ cm/kA。

确定了增益系数以后，再来看决定阈值电流的第二个重要因素——损耗情况。损耗主要来自三个方面。

首先，谐振腔是由两半透明的反射镜（通常情况下即为半导体的端面）构成的。每一个反射镜的反射率为

$$R = \left(\frac{n_{\text{eff}} - 1}{n_{\text{eff}} + 1}\right)^2 \quad (15.2\text{-}27)$$

它对应于镜面损耗或称为耦合输出损耗

$$\alpha_m = \frac{1}{L}\ln(R) \quad (15.2\text{-}28)$$

可以看出，这部分损耗可通过在镜端面使用高反射/抗反射覆盖层来降低/增大。一般地，界面和缺陷引起的散射损耗可以看作额外的耦合输出损耗，只是较难进行定量的分析。

损耗的第二个主要来源是掺杂半导体区和金属接触层的自由载流子吸收。其中金属接触层的影响可以通过优化设计来降低，而半导体的 Drude 损耗，通常称为波导损耗，α_w 却是无法避免的。它与波长的二次方大致成正比，即 $\alpha_w \propto \lambda^2$ 。

共振子带间吸收跃迁是吸收损耗的第三种来源。由于可观的微带间跃迁的光偶极矩阵元，在光学跃迁与激光波长发生共振时，非本征电子在注入区将引起明显的吸收。因此，在设计量子级联激光器的注入和有源区时，应考虑避免这种共振子带/微带间吸收。

根据损耗的讨论，可以确定每单位电流增加引起的单端耦合光输出的增加，即微分增益

$$\frac{\partial P}{\partial I} = \frac{1}{2} \times \frac{h\nu}{e} N_p \frac{\alpha_m}{\alpha_m + \alpha_w}\left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_{32}}\right) \quad (15.2\text{-}29)$$

式中，$h\nu$ 是光子能量；N_p 是有源-注入区的级数。显然，级数越多，则微分增益和输出光功率就越高。实际中，两者分别为 1 W/A 和 1 W 数量级。

2.3 低维结构子带间级联探测原理

图 15.2-7 所示为基于导带内两个束缚子能级之间吸收跃迁的红外探测工作过程。

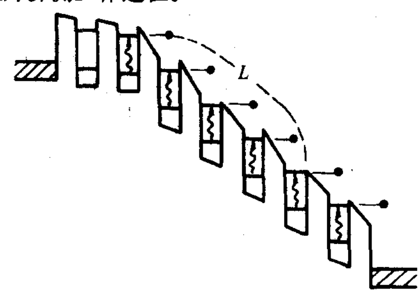
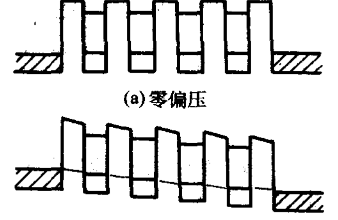


图 15.2-7 低维结构子带间吸收产生光生载流子及其光电导过程

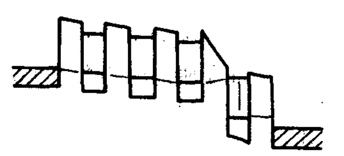
子带间光吸收产生光生电子，后者隧穿出量子阱并进入势垒上端的连续态。在外加偏置电场的作用下，这些电子在激发态子能级平均寿命时间内被输运一定距离 L（即电子重新被俘获到量子阱的平均自由程），从而形成光电流。从探测的角度考虑，载流子沿着垂直于量子阱方向的输运具有明显的优势。一方面，在垂直方向，基态与激发态的载流子迁移率更高，因而可产生更高的光响应；另一方面，由于该方向异质势垒对掺杂区量子阱基态载流子输运的限制作用，使得暗电流很低。

原理上，由于量子阱中电子气的二维特性，共振隧穿只有在各量子阱中相应能级相吻合时才能发生（见图 15.2-8a）。而在有外加电场时，这样的条件通常无法保证。然而，Kazarinov

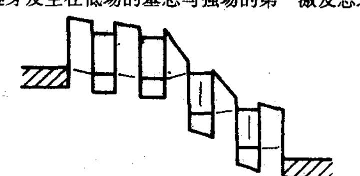
(a) 零偏压



(b) 基于基态的连续共振隧穿，$eV_p < 2\hbar/\tau_1$，箭头表示电子的输运



(c) 形成第一个强场区域，$eV_p > 2\hbar/\tau_2$ 共振隧穿发生在低场的基态与强场的第一激发态之间



(d) 随电压增强，强场区域延伸到下一级量子阱

图 15.2-8 不同平均周期压降 V_p 条件下，超晶格的能带示意图



等人的研究结果表明，只要在每个量子阱中存在声学声子和杂质的散射，能量和动量守恒的要求就会降低，如果进一步满足关系

$$eU_p \approx \hbar/\tau_1 \tag{15.2-30}$$

式中，U_p 是相邻两量子阱之间的电势差；τ_1 是基态散射时间，那么共振隧穿就又是可能的。因此，在较小偏压下，电子能够通过基态共振隧穿传过每个量子阱，如图 15.2-8b 所示。电导的测量值因而相应为正值。当电压 U_b 升高到一定值时，有

$$eU_p = 2\hbar/\tau_1 \tag{15.2-31}$$

这意味着共振隧穿的条件被打破。此时将出现第一个负峰。

随着电压进一步升高，$eU_p > 2\hbar/\tau_1$，基态共振隧穿不再可能，因而出现负微分电阻。伴随着每个周期的共振隧穿条件的被打破，该周期的电阻就会显著增大，从而形成一个强场区域。随后的偏压增加都将降落到该区上。这个过程一直持续到相邻下一级量子阱的基态能级升高到与该区的第一激发态能级非常接近（见图 15.2-8c），并且两者的间隔小于 $2\hbar/\tau_2$，这里 τ_2 是第一激发态的寿命。此时，共振隧穿再次出现。电压的继续增加将重复上述过程，如图 15.2-8d 所示。由于大偏压条件下空间集聚电荷的屏蔽效应和由此引起的能带弯曲，强场区域的出现不是随机的。它们总是首先出现在阳极处，并随电压的进一步增加而逐渐向阴极方向延伸。当电压高到强场区域覆盖整个超晶格时，也就达到了连续共振隧穿的极限。结果是，对于包含有 p 个周期的超晶格，相应地将出现 $p-1$ 个负电导峰。

考虑一个包含 49 个 GaAs 量子阱 – $Al_{0.27}Ga_{0.73}As$ 势垒周期的探测器结构，如图 15.2-9 所示。其中量子阱层厚度为 $L_w = 7.6$ nm，势垒厚度为 $L_b = 8.8$ nm。为了避免可能的界面态，只对量子阱中心 5.6 nm 的区域进行 Si 掺杂（掺杂浓度 $N_D = 3\times10^{17}\ cm^{-3}$）。同时，为了实现电流注入，探测器的上（0.5 μm）、下（1 μm）接触层均是掺杂的（掺杂浓度约为 $10^{18}\ cm^{-3}$）。为了实现子带间电子跃迁，入射光必须有垂直于量子阱方向上的电场分量。因此入射光应当从侧面即平行于量子阱层的方向入射，为了增加收集光的效率，衬底被抛光成一定角度 θ，如 45°的尖劈，可实现红外辐射从背面有效地辐照探测器。

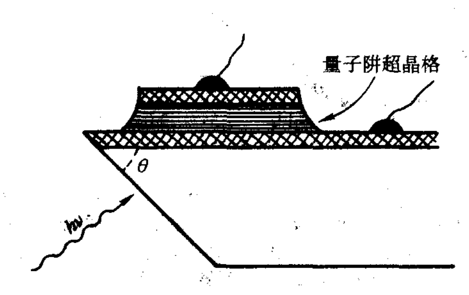


图 15.2-9 量子阱红外探测器的几何结构示意图。现红外辐射从侧面垂直入射到角度为 θ 的劈面上

在正偏置下，该探测器结构的电导-电压曲线测量结果如图 15.2-10 所示。测量温度为 $T = 20$ K。可以看出，随着偏置电压由零开始增大，电导将依次出现 48 个负峰。其中第一个负峰出现在 $U_b = 0.35$ V，相应地，$U_p = U_b/(N+1) = 7$ mV。

根据上述讨论，并利用 $2\hbar/\tau_1 = 7$ meV 以及由红外吸收实验测定的 $2\hbar/\tau_2 = 11$ meV，可以由相邻两电导负峰之间的电压差

$$\Delta U = E_2 - E_1 - 2\hbar/\tau_1 - 2\hbar/\tau_2 = (85 \pm 18)\ \text{mV} \tag{15.2-32}$$

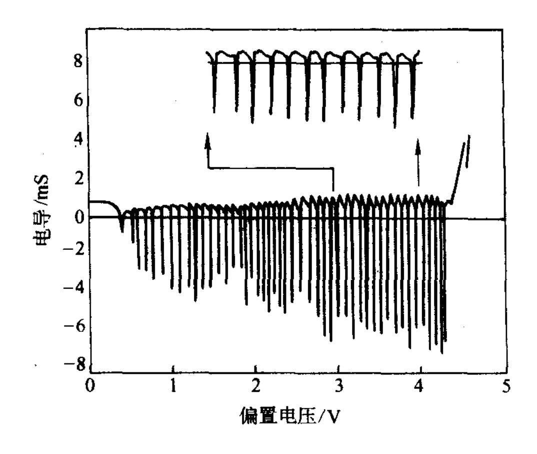


图 15.2-10 49 个 $GaAs/Al_{0.27}Ga_{0.73}As$ 周期超晶格的电导-电压实验关系

导出两子带之间的能量间隔 $E_2 - E_1 = (103 \pm 18)$ meV。这一结果与 105 meV 的理论值非常符合。

如果电压进一步升高，则将出现另一组负电导峰。与第一组不同的是，新一组负峰是由载流子连续共振隧穿到势垒上端的连续态引起的。

对于这样的探测器，只有在强场区光生载流子才能隧穿出量子阱，并通过有效的输运逃逸掉（逃逸概率 p_e），因此光电流 I_p 是由强场区独立提供的

$$I_p = n_p ev$$
$$n_p = (\alpha P\cos\theta/h\nu)p_e\tau_L \tag{15.2-33}$$

式中，v 是载流子沿超晶格方向的输运速率；n_p 是光生载流子数密度；$P\cos\theta$ 是以角度 θ 入射到有源区上的光功率；τ_L 是逃逸（热）载流子重被捕获的寿命，$\tau_L = L/v$；L 是热载流子的平均自由程。由此可得 R_i 的峰值 R_p 和 g

$$R_p = \frac{\lambda\eta_a p_e}{hc}eg$$
$$g = \left(\frac{v\tau_L}{l}\right) = \left(\frac{\tau_L}{\tau_T}\right) = \left(\frac{L}{l}\right) \tag{15.2-34}$$

3 器件结构与特性

3.1 含锑半导体中红外激光器

对于波长大于 2 μm 的波段，能够以传统二极管结构制备激光器。其中一种常用的Ⅲ-Ⅴ族半导体是含锑合金。已有的研究结果表明，对于 1.9 ~ 3 μm 波段，GaInAsSb/AlGaAsSb 量子阱激光器表现出最佳性能。用 GaSb 替代 AlGaAsSb 作为势垒，也获得良好的激光器性能。

对于波长超过 3 μm 的波段，可以用 InAsSb 制作有源区。问题是，由于俄歇复合的影响，它的工作温度远低于室温。而在 2.7 ~ 5.2 μm 波长范围内，第二型 GaInSb/InAs 超晶格或量子阱激光器也有报导。它在光泵浦下表现出优异的脉冲模式性能。最高工作温度在工作波长为 3.2 μm 和 4.5 μm 时，分别可达 350 K 和 310 K。一直存在的一个问题是，这种第二型二极管激光器的实际性能远较光泵浦的结果为低。

图 15.2-11 给出了 $Ga_{0.86}In_{0.14}As_{0.05}Sb_{0.95}/Al_{0.25}Ga_{0.75}As_{0.02}Sb_{0.98}$ 量子阱激光器近有源区的带边结构的数值计算结果。

该激光器是用 MBE 方法在 GaSb 衬底上生长的。生长顺序依次为：n^+ – GaSb 缓冲层，2 μm n – $Al_{0.9}Ga_{0.1}As_{0.02}Sb_{0.98}$ 包覆层，由 5 层 10 nm $Ga_{0.85}In_{0.16}As_{0.06}Sb_{0.96}$ 量子阱和 6 层20 nm $Al_{0.25}Ga_{0.75}As_{0.02}Sb_{0.98}$ 势垒组成的有源区，2 μm p – $Al_{0.9}Ga_{0.1}As_{0.02}Sb_{0.98}$ 包覆层，以及 0.05 μm p^+ – GaSb 电极接触层。计算结果表明，有源区量子阱层与势垒的价带不连续量约为

90 meV，而相应的导带不连续量约为 350 meV。

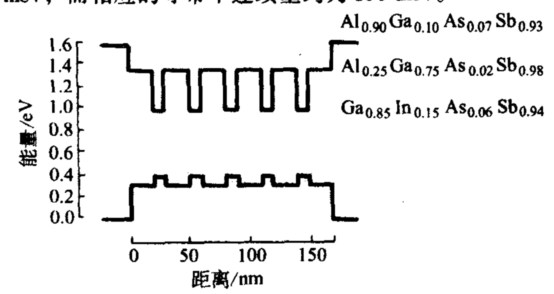


图 15.2-11 $Ga_{0.86}In_{0.14}As_{0.05}Sb_{0.95}/Al_{0.25}Ga_{0.75}As_{0.02}Sb_{0.98}$量子阱激光器近有源区的带边结构理论计算结果。激射波长为 1.9 μm

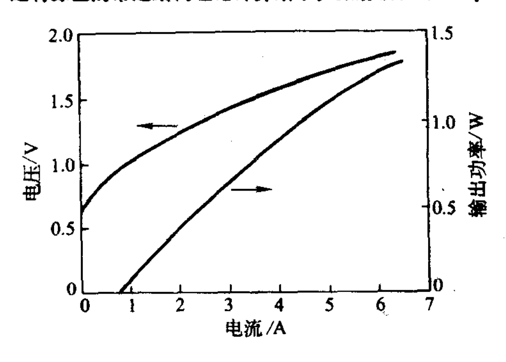


图 15.2-12 在热陷温度为 12 K 时，长 1 000 μm，宽 200 μm 的连续模式激光器输出功率以及电压随电流的变化关系

图 15.2-12 所示为一长度为 1 000 μm，宽度为 200 μm 的连续模式激光器输出功率以及电压随电流的变化关系，热陷温度为 12 K。为了防止结构在 Al 的氧化，其前后两端面经镀膜处理，对应的反射率分别为 4% 和 95%。临界电流约为 650 mA，初始斜率效率约为 0.3 W/A，相应的微分量子效率为 47%，其最高输出功率为 1.3 W。另一方面，激光器的开门电压约为 0.6 V，近乎于有源层量子阱的禁带宽度；等效串联电阻开始约为 0.3 Ω，并在高驱动电流下降低到约为 0.1 Ω。

基于这样的基本结构，人们不断提出结构上的改进，并因此显著地提高了激光器的性能。例如，Garbuzov 等人采用了低掺杂浓度的宽波导层并增强 p-型包覆层的掺杂浓度，从而降低了内损耗系数和等效串联电阻。通过采用单量子阱结构，进一步显著降低了临界阈值电流密度。Lee 等人通过增加 GaInAsSb 量子阱的 In 和 Sb 的组分，将室温发射波长延伸到 2.78 μm。为了获得低临界阈值电流和好的光束质量，Choi 等人采用了脊型波导激光器结构，所制激射波长为 2.1 μm的宽为 8 μm 的脊型波导激光器在室温下，脉冲模式临界电流仅为 29 mA，相应的连续模式最大输出功率为 28 mW。为了实现单一频率工作模式，York 等人制备了脊型波导分布布拉格反射激光器，如图 15.2-13 所示。

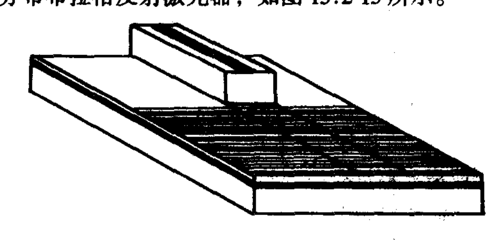


图 15.2-13 脊型波导分布布拉格反射激光栅结构示意图。光栅部分不泵浦

在增益区，有一个 5 μm 宽的脊；而在光栅区，同时制备了一级光栅和脊。该激光器在脉冲模式下最高工作温度为 37℃，特征温度为 96 K，阈值电流约为 270 mA。可工作于单一纵向模式，输出波长在 1.966～1.972 μm 之间可调。波长的温度变化率为 0.16 nm/K。

3.2 低维结构带间跃迁级联激光器

图 15.2-14 所示为第二型 InAs/GaInSb/Al (In) Sb 量子阱带间跃迁量子级联激光器的带边结构。其中数字代表各层的厚度，单位为 $\times 10^{-10}$ m；三元合金层的组分为 $Ga_{0.7}In_{0.3}Sb$ 和 $Al_{0.7}In_{0.3}Sb$。它的中心波长为 4 m。

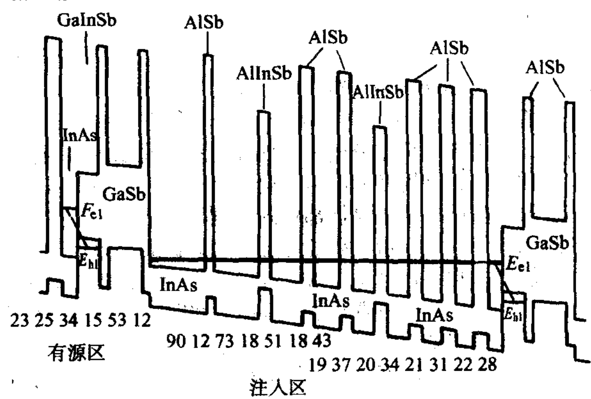


图 15.2-14 第二型 InAs/GaInSb/Al (In) Sb 量子阱带间跃迁量子级联激光器的带边结构示意图。数字代表各层的厚度（单位为 0.1 nm），三元合金的组分为 $Ga_{0.7}In_{0.3}Sb$ 和 $Al_{0.7}In_{0.3}Sb$

该激光器包含总厚度约为 1.6 μm 的 23 个有源/注入区周期，注入区是 n 型掺杂的多量子阱。上下光波导包覆层采用厚度分别为 1.6 μm 和 2.0 μm 的 n 型掺杂 2.43 nm-InAs/2.3 nm-AlSb 超晶格。在波导核心与包覆层之间以及包覆层与电极接触之间均插入数字化分级多量子阱（digitally graded multi－QW regions），作为过渡区。波导的束缚因子的理论值为 0.73。

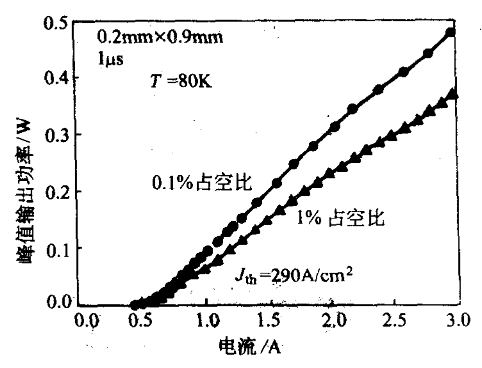


图 15.2-15 在重复频率为 1 kHz 和 10 kHz 的脉冲电流驱动下，增益引导型 InAs/GaInSb/Al (In) Sb 量子阱带间跃迁量子级联激光器的峰值光输出功率随电流强度的变化关系。激光器尺寸为长 0.9 mm 宽 0.2 mm，测量温度为 80 K。圆点表示重复频率为 1 kHz，三角表示重复频率为 10 kHz

图 15.2-15 给出了温度为 80 K 时，长 0.9 mm 宽 0.2 mm 的增益引导（gain-guided）型激光器在脉冲工作状态的光输出功率-驱动电流变化关系。驱动电流的重复频率分别为 1 kHz和 10 kHz，对应的占空比分别为 0.1% 和 1%。可以看出，对于 0.1% 的占空比，峰值输出功率可达每端面 0.5 W，斜率 $dP/dI = 311$ mW/A。若假定两端面完全相同，则相应的外部微分量子效率为 131%。相应地，对于 1% 的占空比，峰值输出功率约为每端面 0.37 W，斜率 $dP/dI = 155$ mW/A，外部微分量子效率为 96%。这一现象可归因于高占空比引起更明显的加热效应。

该激光器临界电流密度随温度变化关系如图 15.2-16 所示。其特征温度约为 $T_0 = 81$ K，高于波长超过 3 μm 的传统

带间跃迁二极管激光器。而激射波长则依赖于工作温度、驱动电流以及器件的临界电流密度，大致在 3.85 ~ 3.98 μm 之间变化。但是，必须指出，与传统第一型二极管激光器相比，第二型量子阱带间跃迁量子级联激光器的临界电流密度非但没有显著改善，甚至于还不如前者。其中的根本原因是，对于第二型量子阱带间跃迁量子级联激光器，与材料缺陷、界面散射、隧穿以及热电子发射等过程相关的漏电流非常强，而且难于通过提高材料质量和改善器件设计取得根本改观。基于这样的因素，一个可取的措施也许是传统结构与级联概念的结合。

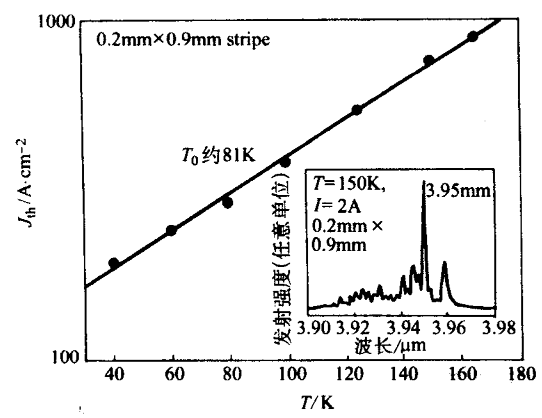


图 15.2-16　增益引导型 InAs/GaInSb/Al（In）Sb 量子阱带间跃迁量子级联激光器的临界电流密度与热陷温度的关系
插图给出了 150 K 温度下高分辨激射谱

3.3　低维结构子带间跃迁级联激光器

子带间跃迁级联激光器的设计包括有源区设计和波导设计。自 1994 年 Faist 等人首次展示量子级联激光器以来，先后出现垂直跃迁、倾斜跃迁和超晶格等三种不同的有源区设计，通过与传统的介电型波导或表面等离子激元型波导相配合，制备出了多种不同形式的子带间跃迁级联激光器。

首先来看有源区结构。第一种是三势阱垂直跃迁有源区。在所谓的三势阱垂直跃迁设计中，一薄势阱被插入到图 15.2-17 所示结构的注入区和有源区之间。它所起的作用是显著降低由注入区直接散射到低能态 2 和 1 上的电子。这一改进导致了第一个可工作于室温的高性能量子级联激光器的诞生。

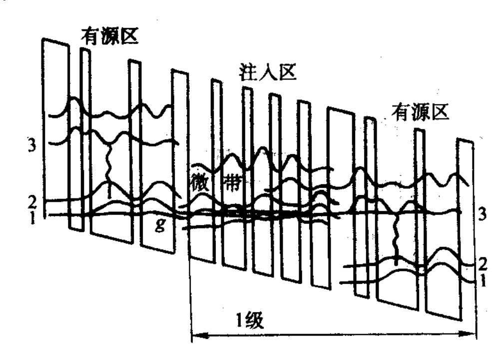


图 15.2-17　量子阱级联激光器导带能级示意图。从有源区最左端势垒层开始往右，一个有源/注入区周期的各层材料厚度依此为：3.8/2.1/1.2/6.5/1.2/5.3/2.3/4.0/1.1/3.6/1.2/3.2/1.2/3.0/1.6/3.0 nm.其中下划线层是 n 型掺杂的，势垒层用黑体字符表示，注入区用斜体表示。所加偏置电压为 45 kV/cm

图 15.2-17 给出了一个实际 InGaAs/InAlAs 量子级联激光器部分导带结构示意图。有源区包含有三个由薄 InAlAs 势垒层耦合的 InGaAs 量子阱层。在外加电场为 45 kV/cm 时，激光器达到临界电流状态，此时激光上下能级的能量间隔为 $E_{32} = 153.6$ meV（相应于波长 $\lambda_0 \approx 8$ μm）计算表明，两激光能级 3 与 2 之间的 LO 声子散射时间 $\tau_{32} = 3.1$ ps，光跃迁偶极矩阵元为 $z_{32} = 1.9$ nm。激光低能级 2 与有源区基态能级 1 之间紧密耦合，因而两者是强烈反交叉的。这使得 z_{32} 和 τ_{32} 相对于 z_{31} 和 τ_{31} 均显著增加。另外，两能级之间间隔设计为 $E_{21} = 38.3$ meV，以便保证 LO 声子（E_{LO} 约为 34 meV）能有效地将能级 2 上的电子散射到基态能级上：$\tau_2 \sim \tau_{21} = 0.3$ ps，远小于 τ_{31}。另一方面，由能级 3 到能级 1 的 LO 声子散射时间为 $\tau_{31} = 3.6$ ps，而由能级 3 直接到下一注入区所有能级的散射时间大致为 τ_{3i} 约为 14.6 ps，明显地比有源区内的散射时间长。计算表明，增益系数为 $g \approx 60$ cm/kA。

对于 $L = 2.25$ mm 长的激光器，镜面损耗 $\alpha_m = 5.59$ cm^{-1}。根据 Hakki-Paoli 方法测得的阈值处波导损耗 $\alpha_w \approx 24$ cm^{-1}。另外对于 30 个有源/注入区周期的激光器，$\Gamma = 0.5$。据此利用公式可以得到该激光器的阈值电流密度为 $J_{th} = 0.98$ kA/cm^2。

通过增加 N_p，可以增强束缚因子 Γ。一般地，在 $N_p \leqslant 30$ 时，Γ 随 N_p 线性增加，而对于更高的 N_p，Γ 则趋于饱和，例如 $\Gamma(N_p = 30) = 0.49$，$\Gamma(75) = 0.81$，$\Gamma(100) = 0.88$，以及 $\Gamma(200) = 0.97$。

图 15.2-18 给出了子带间跃迁级联激光器阈值电流密度与级数关系的理论（曲线）与实验（数值点）结果。实验数值分别来自脉冲和连续两种共振模式。对于 $N_p \geqslant 15$，在低温下总能得到 $J_{th} \leqslant 2$ kA/cm^2 的阈值电流密度。对于较小的 N_p，J_{th} 明显上升，并几乎正比于 N_p^{-1}。可以看出，$N_p \leqslant 6$ 时，激光器无法在室温下工作；$N_p = 3 \sim 30$ 时，激光器可工作于连续波模式。

图 15.2-18b 表示低温下电流-电压特性的测量结果。每一级的电压降为 $E_{32} + E_{21} = E_{photon} + E_{LO-phonon} = 193$ meV，整个级联激光器的电压降则为

$$U_S(N_p) = \frac{(E_{32} + E_{21})}{e} N_p \propto N_p \qquad (15.2\text{-}35)$$

类似于传统的半导体激光器，这里引入开门电压 U_{to}，即电流开始在激光器中流动时所加的偏压。U_{to} 随 N_p 变化的实验数值示于图 15.2-18b 的插图部分。它们可以很好地用关系

$$U_{to}(N_p) = U_S(N_p) + U_{offset} = e^{-1}(E_{32} + E_{21})N_p + U_{offset} \qquad (15.2\text{-}36)$$

来拟合，其中仅以 U_{offset} 为拟合参数。据此得到 $U_{offset} = 0.33$ V。另一方面，阈值电压可以由下式求得

$$U_{th}(N_p) = U_{to}(N_p) + \frac{\partial U}{\partial J}(N_p) \cdot J_{th}(N_p) \qquad (15.2\text{-}37)$$

式中，最后一项表示在 U_{to} 以上维持阈值电流密度 J_{th}（N_p）所需的额外电压。由此得出的理论结果绘于图 15.2-18b 的插图中，相应的实验结果也一并用数据点标出。很明显，理论与实验吻合得非常好。

图 15.2-18c 给出了低温下梯度效率随 N_p 的典型变化关系，其中的插图则显示了单级的梯度效率。剔除不同工作模式下的不同收集效率，脉冲和连续两种模式的结果基本一致。拟合的结果是单级单端梯度效率约为 13.24 mW/A。根据梯度效率与微分量子效率的关系

$$\eta_D(N_p) = \frac{e}{E_{32}} \times \frac{\partial P}{\partial I}(N_p) \qquad (15.2\text{-}38)$$

可以得到单端单级总外部微分量子效率的理论/实验值分别为 8.5% 和 8.3%。对于 $N_p \geqslant 12$，η_D（N_p）将超过 1，比如 $\eta_D(75) \approx 6.4$。

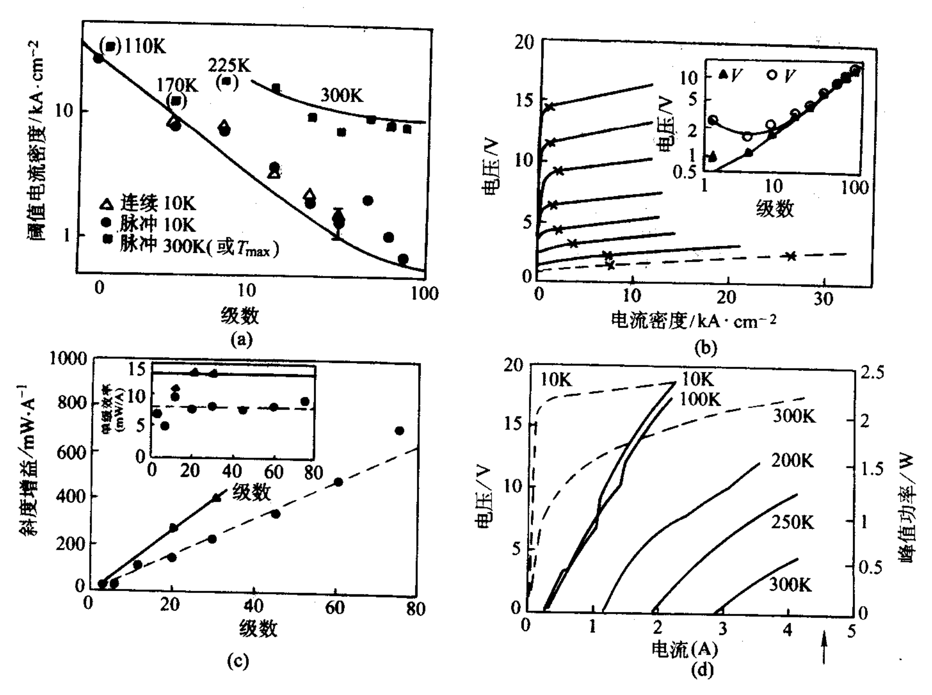


图 15.2-18 级联激光器特性随级联级数的变化

(a) 不同温度下测得的阈值电流密度与级数的函数关系，实心圆点代表低温脉冲工作模式，小三角形代表低温连续共振模式，黑方块代表室温脉冲工作模式。$N \leqslant 6$ 时激光器无法在室温下工作。代表性的最高工作温度在圆括号中给出。实线是理论计算结果；(b) 不同级数 N_p 级联激光器的电压-电流特征曲线，自上而下，分别表示 $N_p = 75$，60，45，30，20，12，6，3，和 1，其中 $N_p = 1$ 对应于虚线。每一曲线上的“×”表示激光器达到阈值时对应的电压；(c) 斜度增益随 N_p 的变化关系；小三角对应于连续工作模式，圆圈对应于脉冲模式，曲线是对数据点的最佳拟合。两曲线的差异缘于两种测量的不同采集效率：连续工作模式的为 100%，脉冲模式的则为 60%。插图给出了单级单端梯度效率与 N_p 的关系；(d) $N_p = 75$ 的级联激光器在不同温度下，(单端) 光输出-电流 (实线) 和电压-电流 (虚线) 特性。收集效率小于 90%。器件工作于脉冲状态。

图 15.2-18d 给出了 $N_p = 75$ 的级联激光器在不同温度下，(单端) 光输出-电流 (实线) 和电压-电流 (虚线) 特性。器件工作于脉冲状态，其收集效率小于 90%。一般来说，对于较小的 N_p，最大峰值光输出功率基本上与 N_p 成正比；而当 N_p 较高时，输出功率趋于饱和。从图中可以看出，$N_p = 75$ 的输出功率在 50 K、200 K 和 300 K 温度下分别为 1.4 W、1.1 W 和 0.54 W。

非常短的有源区与非常高的注入区设计灵活性的有机结合，使得三势阱垂直跃迁有源区非常适于短波长激光器的设计。Faist 等人首次成功地制备了波长为 3.5 μm 的级联激光器。往长波方向，该设计亦可将波长拓展到高达 13 μm。

第二种有源区结构为超晶格有源区。其激射过程发生在微带之间，而非量子阱有源区的子带之间。该型激光器具有高增益、高电流承受能力和低温度敏感性等优点。其缺点在于，一般只能应用于较长波段 (例如，对于 InP 基晶格匹配超晶格有源区量子级联激光器，工作波长 ($\lambda_0 \geqslant 7$ μm)。这主要因为较宽的微带将比子带占据更大的能量空间。

通常，半导体超晶格是由纳米尺度量子阱和势垒层交替堆积起来的。这样的人工晶体的周期一般远大于晶体组分的晶格常数。由于强隧穿耦合作用，晶体场多重叠加，结果是导带沿晶体生长方向分裂成一系列由能隙 (微隙) 隔开的窄带 (典型值为几十到几百毫电子伏特)。对于给定的材料系统，微带和微隙可通过选择合适的层厚度加以调整。

图 15.2-19 直观地显示了第一个微带间超晶格有源区量子级联激光器的工作过程。每个超晶格由 8 个强烈耦合的量子阱组成，阱与阱之间的势垒层非常薄 (典型值为 1～2 nm，对应于数百毫电子伏特的导带不连续量)。由此可以在 520 meV的势阱中得到两个主要束缚于超晶格中的微带。超晶格被均匀地掺杂到 $(6 \sim 7) \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ 水平，以保证非本征电荷能够屏蔽掉激光器正常工作时所加的外偏置电场。第一微带的宽度大约为 100 meV，而准 Fermi 能级约为 12 meV，远低于第一微带顶部。因此，即使在较高温度，仍可认为第一微带顶部基本是空的。电子由前级注入区 (掺杂水平与有源区的相同) 直接注入到有源区第二微带带底处的基态上。这一点与三势阱垂直跃迁有源区的类似。电子在那里能够通过光学跃迁到下一微带的顶部。在 k 空间，该跃迁出现在所谓的“微布里渊区边界”。

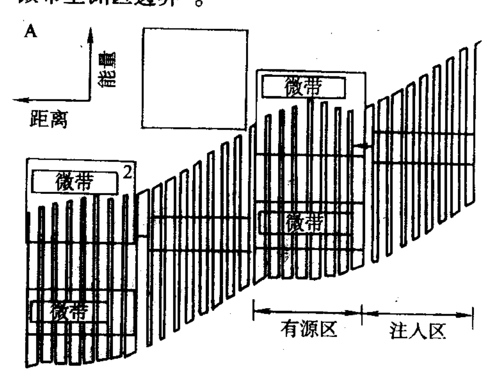


图 15.2-19 InGaAs/InAlAs 超晶格有源区量子级联激光器导带示意图。阴影区代表微带。波纹状箭头表示发生在第一微隙 2－1 的激光工作过程

在这里，微带间的散射过程同样是由 LO 声子发射决定的。这一过程具有相对长的散射时间，约为 10 ps。在每一微带内，由于涉及到小动量光学声子的发射过程，电子的微带内散射弛豫非常快，通常为十分之几秒。如此大的带间/带内弛豫时间保证了微隙之间的本征粒子数反转。

超晶格有源区量子级联激光器的第二个独特的设计特征是超晶格微布里渊区边界处的高光学跃迁振子强度。根据 Helm 的研究结果，超晶格最低两微带之间辐射跃迁的振子



强度随波数增加而增加，并在布里渊区边界处达到最大值，而且，它随势垒厚度的降低而急剧增加。

对于图 15.2-19 所示的激光器，InAlAs 超晶格势垒的厚度为 1 nm，InGaAs 量子阱的则为 4.3 nm，两者的晶格相匹配。激光器的工作波长为 8m。通过优化设计，可以得到最大振子强度下光偶极矩阵元为 3.6 nm。这一数值约为相似波长多量子阱有源区激光器的两倍。

为了合理地计算激光跃迁能级，光学偶极矩阵元以及相关能级之间的散射时间，就必须首先计算超晶格结构的能带特征。而这需要两方面信息：①外加偏压；②施主杂质离子以及非本征电子的电荷分布导致的电场。因此，就必须求解 Schrödinger 方程和 Poisson 方程。其中后者确定电荷分布与静电势的关系。一旦确定了能级和波函数，激光器的特征参数就可以用类似于上一节的方法进行计算。例如，对于图 15.2-19 所示的激光器，可以求出增益系数为 25 cm/kA[1]。若与传统的波导（α_w 约为 30 cm^{-1}）相结合，则在脉冲模式且激光器热沉温度为 5 K 时，阈值电流密度为 8.5 kA/cm^2，单端峰值光输出功率可达 850 mW。可以看出，即使对于这样最初的设计，其光输出已优于传统的量子级联激光器。如果比较阈值电流密度或连续工作模式，梯度效率等其他性能，就会发现，这样的设计不及传统的量子级联激光器。主要原因在于，掺杂程度高导致波导损耗增加；而有源区内的高电子浓度又将引起辐射谱线增宽。不幸的是，为了防止外加电场影响超晶格内部的能级结构，非本征掺杂是必需的。因此，改善超晶格量子级联激光器性能的关键在于，在保持超晶格有源区优点的前提下，尽可能降低所需掺杂水平。

超晶格量子级联激光器性能的主要改进是将掺杂仅局限于注入区。通过在空间上将施主离子与非本征电子有效地分离开来，使得在超晶格内由它们产生的电场刚好与外电场相抵消。Tredicucci 等人通过对注入区中紧邻下级有源区的材料层进行合适的 n 型掺杂，保证阈值电流工作状态下超晶格有源区内无电场。所得散射时间与增益系数和掺杂超晶格激光器的相似。但是，即使对于常用波导结构，由于有源波导核心的有效掺杂程度降低，波导损耗明显变小，因而很容易做到室温脉冲工作模式和低温连续工作模式。据此，在 50%采集效率条件下，得到了 10 kA/cm 的室温阈值电流密度和 175 mW 的单端峰值光输出功率。

通过引入啁啾超晶格（Chirped Superlattice）结构，可以实现对激光器性能的进一步改善。设计思想仍然是，不对有源区进行掺杂但保证其中微带是平坦的（无电场梯度）。设计特点是沿着电子运动方向，超晶格有源区的量子阱厚度逐渐减小。在零偏压下，由于相邻量子阱层厚度的变化，各量子阱层内能级是非共振的。其中的能态因而是局域化的。但当外偏置电场达到合适数值时，这些能态将进入共振状态，它们反交叉的结果是构成微带。

图 15.2-20 给出了两啁啾超晶格有源区及相应前级注入区的导带结构计算结果。在有源区形成了两个明显的微带。它们分别与前后注入区的单微带相匹配。与微带间跃迁相关的态至少在 6 个势垒/阱周期上是均匀退局域化的，从而保证了一个大的光偶极矩阵元。经性能优化，脉冲输出峰值功率在 5 K 和室温下已分别达 900 mW 和 300 mW。另一方面，在 150 K 和 175 K 温度下，该型激光器仍能工作于连续模式。在 5 K 和 80 K 温度下，最高连续单端输出光功率已分别达到 300 mW 和 200 mW。

值得指出的是，"啁啾超晶格有源区"设计先后被成功地用于实现 17 μm、19 μm、21.5 μm 和 24 μm 等长波长激光器。对于基于子带间跃迁的半导体激光器，这些波长超过大气窗口（3～5 μm 和 8～13 μm）的激光器都是首次实现。一

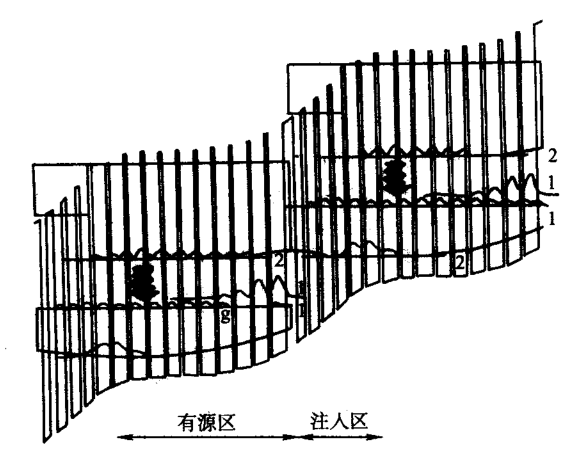


图 15.2-20　两啁啾超晶格有源区及相应前级注入区的导带结构计算结果。深阴影区表示电子微带区域。能级 2 与 1 之间的激光跃迁用波状箭头表示。电子波函数的模平方也一并给出

般说来，这一波长范围的激光器是难以实现的。原因在于，当 $\lambda \leqslant 30$ μm，子带间跃迁的辐射效率随跃迁能量的降低而变小。尤其是，掺杂半导体中带内自由载流子的吸收系数大致正比于波长的二次方 λ_0^2，这就意味着，随着波长的增加，光波导损耗增大。另外，双声子吸收过程也变得明显了。所有这些因素注定了采用传统级联激光器设计将不可避免地出现过高的阈值电流密度。与此形成鲜明对照，基于微带间跃迁的级联激光器能够在非常高的电流（30 kA/cm^2 及以上）驱动下工作而不致降低性能。

第三种有源区结构为倾斜跃迁有源区。前面讨论的两种级联激光器的一个共同特点是，激射跃迁的上下两能级波函数基本上出现在实空间的相同区域。在能量-生长方向简图中，它们的跃迁均表现为竖直方向的，因而有"竖直跃迁"之称。除此以外，还有一种情况，即激射跃迁的上下两能级波函数明显地出现在实空间的不同区域，相应地，被称为"斜跃迁"。与竖直跃迁显著不同的是，基于这种有源区的级联激光器：①波长表现出很强的偏置电场相关性；②偶极矩阵元较小；③散射时间较长。

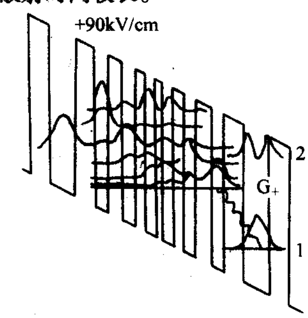


图 15.2-21　在一定正向偏置电场下，斜跃迁有源区激光器导带结构理论计算结果，这里仅显示两有源区和其间的注入区从左侧有源区第一势垒层开始往右，各层实际厚度依此为：3.5/4.8/3.5/2.4/2.5/2.6/1.5/2.2/1.0/2.2/1.9/2.2/2.9/2.2/3.5/4.8/3.5，带横线数字代表交替出现的 $In_{0.52}Al_{0.48}As$ 势垒层和 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 量子阱层，下划线层为掺杂层，掺杂浓度为 $n=4\times10^{17}$ cm^{-3}。斜体字表示注入区。给出了有源/注入区中的波函数模平方。波状箭头表示激射跃迁

在图 15.2-21 所示的设计中，在合适的正向偏置下，激光将通过波状箭头所示的光子辅助隧穿或斜跃迁，发生在能级 G_+ 和能级 1 之间。这里能级 1 是有源区量子阱中的基态，而能级 G_+ 则是超晶格注入区中微带的基态。这一微带的设计保证在施加合适偏置电场情况下，G_+ 在空间上局限于注入区势垒附近。对于给定的有源区量子阱，激射光子能量取

决于紧邻注入区势垒的注入层厚以及所施加的电场大小。对于图示结构，可以分别计算出光学矩阵元 $z_+=0.35$ nm，能级 G_+ 的寿命 $\tau_+=46$ ps，以及跃迁能量 $E_+=198$ meV（$\lambda_0=6.3\ \mu$m）。由于斜跃迁两态之间在空间上分开得比较大，使得能级 G_+ 的寿命 τ_+ 较能级1的（≈0.5 ps）长得多。这足以保证激光工作的粒子数反转要求。进一步，低温下激光器的增益系数和光学峰值输出功率分别约为32 cm/kA和大于100 mW。它们基本上与竖直跃迁激光器在同一量级上。

如果单从激光器性能看，斜跃迁似乎较竖直跃迁的差一些。但是，斜跃迁的一个显著特点在于，它可以工作于两种不同的偏置，因而可以用于制备双波长激光器。对于通常的级联激光器，偏置反向将改变能级结构，激射过程因而无法产生。而对于斜跃迁激光器，偏置反向对应于另一个不同的激光器。图15.2-22图解了双向量子级联激光器工作基本原理。在合适的正向偏置时，借助于光子辅助隧穿或斜跃迁（波状箭头所示），激射发生在能级 G_+ 与能级1之间，如图15.2-22a所示。相反的偏置极性将注入区基态 G_- 局限于注入区微带的另一侧，如图15.2-22b所示。如果注入区关于其中心是完全对称的，那么 G_+ 和 G_- 就将是等价的，相应地，两种偏置的激射波长相等。但如果注入区是关于其中心非对称的，G_+ 和 G_- 的能量位置就不同，因而就对应于不同的波长 λ_+ 和 λ_-。

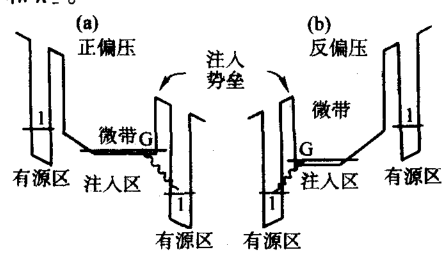


图15.2-22 双向量子级联激光器的能带结构示意图

（a）正偏置下部分导带（两个有源区和其中所夹的注入区）的结构。电子由左往右穿过该结构；（b）反偏置下部分导带的结构。电子由右往左运动。倚赖于偏置，激光过程发生在两组不同能级（G_+^{-1} 和 G_-^{-1}）之间，从而表现出偏置极性相关特征

上面着重讨论了有源/注入区能带设计对激光器增益系数的影响。实际上，对激光器性能起决定作用的因素还有损耗。正如前述提及的，要获得好的级联激光器性能，小的波导损耗是非常关键的。考虑到掺杂半导体中自由载流子吸收的影响在中红外波段尤其明显，不难看出，波导设计对于级联激光器来说更为复杂。下面，对几种基本的中红外波导与共振腔结构作简要介绍。

首先讨论法布里-布罗型量子级联激光器——介电波导。如果所用材料系统具有合适的而又足够大的折射率变化，从而能够在有源材料处形成高折射率波导中心，而包覆层则具有较低的折射率，那么，介电波导便是一个直观的选择。反映光波导模式与有源/注入区重叠程度的参数，束缚因子越大，则激光的阈值就越低。这可以通过尽可能加大波导中心与包覆层的折射率差来实现。

对于InP基InGaAs/InAlAs材料系统来说，InP衬底和InAlAs层是波导中心的当然包覆层，它们的折射率：n_{InP} 约为3.10，n_{InAlAs} 约为3.20。而波导中心则通常是一个包括500层以上的交替出现的InGaAs和InAlAs超薄层的堆栈，它的平均折射率用内插法由两种材料所占体积确定。考虑到InGaAs的折射率 n_{InGaAs} 约为3.49，因而波导中心的平均折射率明显高于包覆层的，一般 n_{QC} 约为3.35。为了增大波导中心的平均折射率，可以将有源/注入区夹到两层几百纳米厚的InGaAs之间。

当然，这样的估计并没有考虑到材料中掺杂导致的影响。事实上，由于部分波导层是掺杂的，自由载流子吸收将导致折射率的降低，幅度一般达纯介电常数的百分之几。除此以外，还将引入一个可观的衰减系数，最终也将影响到波导损耗 α_w。

除了掺杂半导体的自由载流子损耗，对于用金属作为上接触电极的情形，中红外光与半导体-金属界面处的等离子激元的相互耦合也将引入可观的附加波导损耗。一种方法是使介电层足够厚从而降低这种耦合。Sirtori等人提出了等离子激元增强型波导。

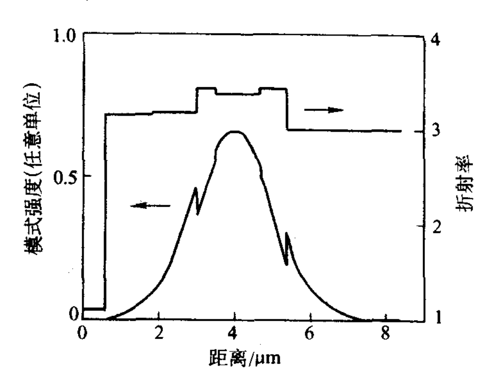


图15.2-23 介电级联激光器波导的强度模和折射率实部沿着材料生长方向的分布图。阴影部分显示了用重掺杂低折射率半导体层构成的所谓等离子激元增强型束缚层。该波导针对 $\lambda=8.5\ \mu$m的波长进行了优化

一个用于 $\lambda=8.5\ \mu$m的优化等离子激元增强型波导的剖面图示于图15.2-23。低掺杂（约 $2\times10^{17}\ cm^{-3}$）的InP衬底构成了波导的下包覆层。上InAlAs包覆层部分则包括一个较厚的低掺杂层［$(1\sim3)\times10^{17}\ cm^{-3}$］，以便降低波导损失并提供低损耗光学约束。紧随其后的顶层是高掺杂的InGaAs。其掺杂浓度（$7\times10^{18}\ m^{-3}$）能够保证等离子激元频率接近但不超过波导模的。据此可以充分利用等离子激元频率附近介电色散的奇异性。折射率由 n_{InGaAs} 约为3.49降低到1.26，从而增强模式的束缚因子。计算表明，束缚因子约为0.51，相应模的等效折射率约为 $n_{eff}\approx3.27$，波导损耗为 $\alpha_w\approx8.7cm^{-1}$。而如果不采用等离子激元增强型层，那么波导损耗将高达 $15.1cm^{-1}$，而束缚因子则降为0.44。可见，等离子激元增强型层在抑制波导模与沿半导体-金属界面传播的表面等离子激元之间的耦合起关键作用。

以上讨论的是材料生长方向的情况。在该方向，波导通常是单一模式的。因为即使对于短波长可能存在高阶横波模式，由于其高损耗和低束缚，在激射过程中也无法激发起来。下面简单地考虑一下沿平面方向的波导情况。传统半导体激光器通常处理成平面结构，波导仅由电流提供，而这个电流是从上条状接触电极流往大面积下接触电极的。这样的增益波导原则上同样适于量子级联激光器。但是，由于高开门电压偏置导致很大的平面内电流扩散，而在开门电压以下微分电阻又很高（倚赖于波长，一般为几十欧姆到几十千欧姆），两者都使得这样的波导效率很低。因此，为了提高电流和光束缚，通常对量子级联激光器的波导作不同程度的刻蚀，使其成为条状结构。其宽度依不同应用，一般在几到几十微米。定性地，宽度越大则输出光功率越高，但是，太宽却会导致高阶横模的出现。

为了获得最佳性能，量子级联激光器的波导一般都处理成窄而深刻蚀的脊状，依此既可提高电流束缚，又能因面积-体积比的增大而增强散热效率。考虑到金属接触电极与模的相互作用将不可避免地导致波导损耗，为此，一种解决途径是，脊形波导先用SiN、SiO或ZnSe薄层（厚度一般为



数百纳米）覆盖，然后在施加接触电极（Faist 2000)。另一种办法是，采用厚的 $Ge_{0.25}Se_{0.75}$ 硫化玻璃层作为窄激光脊的掩埋层（Gmachl 2001)。众所周知，硫化玻璃是低损耗中红外材料，其折射率大致在 2.3 左右，明显地低于半导体材料，因而可以构成强的光学束缚。

另一种是分布反馈量子级联激光器结构。在某些场合，例如废气探测，窄带单模可调谐红外激光器有着重要的应用。由于对窄带的特殊要求，前述简单的法布里-布洛型共振腔是不够的。对于典型长度（1～3 mm）的共振腔，相应的法布里-布洛模之间的间隔远小于增益谱的宽度。这导致了激光器在脉冲模式条件下，其特征发射谱通常为多线模式。为了获得具有好的边模抑止比的单模可调谐激光器，通常采用包含一级布拉格光栅的分布反馈激光器结构。量子级联分布反馈激光器最早在 1996 年实现，并得到迅速发展。在这里，植于波导中的布拉格光栅导致多重散射，使得只有单一波长——布拉格波长的光被挑选出来。因此，决定单模发射谱波长的是光栅周期而非激光的增益谱。

事实上，传统量子级联激光器的上覆盖层的结构为实现光栅调制提供了多种可能性。一种情况是，光栅被刻蚀到波导的表面上。在上覆盖层制作光栅的方法容易实现，并有相当好的效果，但由于在光栅的位置已是波导模的指数衰减的尾部，其性能的进一步改善受到根本性的限制。针对这一不足的另外一种方法是将光栅植于有源波导核心附近。首先，在第一轮分子束外延过程中生长出有源波导核心：在数百纳米厚的 InGaAs 层上交替生长出许多周期的有源-注入区，并用另一厚约 500 nm 的 InGaAs 作为覆盖层。然后，将晶片从生长室内取出，在上 InGaAs 层上制备出布拉格光栅。随后再将晶片放到另一分子束外延生长室里，并用固态源分子束外延技术，在布拉格光栅上生长出一层 InP 上包覆层。定性地看，InGaAs 与 InP 之间折射率的反差以及光栅与模之间的强烈重叠都将导致波导等效折射率的调制。尽管两个生长循环增加了器件制备的难度，Gmachl 等人却因此获得了最好的单模量子级联分布反馈激光器。

3.4 量子阱红外探测器

3.4.1 束缚态-束缚态跃迁型

第一个由 MBE 生长束缚态-束缚态量子阱红外探测器的结构包含上下两层 n^+ 型重掺杂 GaAs 接触层和其中包覆的 50 个 6.5 nmGaAs/9.5 nm$Al_{0.25}Ge_{0.75}$As 量子阱/势垒周期。其中阱层掺杂浓度为 $N_D = 1.4\times10^{18}\,cm^{-3}$。导带内包含两个束缚态。

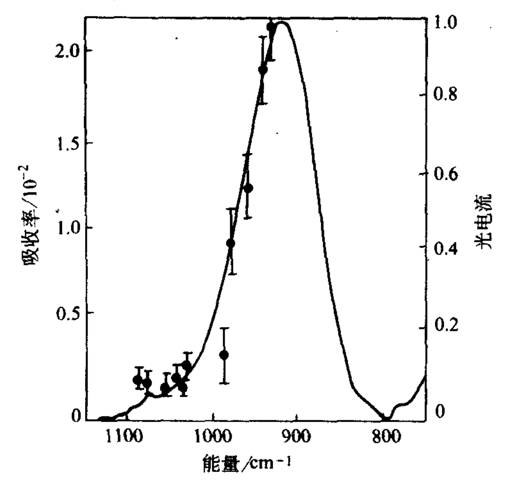


图 15.2-24　带内束缚态-束缚态之间的吸收谱。曲线是测量结果，黑点是光电流-光子能量的测量结果

对于这样的两个束缚态系统，束缚态-束缚态跃迁概率大，而基态到势垒上沿连续态的跃迁概率非常低。其基态-激发态之间的吸收如图 15.2-24 所示。吸收峰出现在 $\lambda_p = 10.9\ \mu m$，半高全宽 $\nu = 97\ cm^{-1}$，相应的激发态寿命 $\tau_2 = (\pi\Delta\nu)^{-1} = 1.1\times10^{-13}$ s。实验测得第一个束缚态-束缚态量子阱红外探测器的吸收系数 $\alpha = 600/cm$，$R_p = 0.52$ A/W，$L = 250$ nm，$p_e = 60\%$。这类束缚态-束缚态跃迁量子阱红外探测器是半导体低维结构用于红外探测器的最初尝试。但是这种工作模式的量子阱红外探测器，除量子效率较低以外，暗电流较大，探测率较低。

3.4.2 束缚态-连续态跃迁型

前面提到，对于包含两个束缚态的量子阱，束缚态-束缚态跃迁的概率远高于束缚态-连续态的。但是，通过降低量子阱层的厚度，可以将第一激发态的强振子强度上推到连续态，从而能够形成强的束缚态-连续态吸收跃迁。相应的导带结构如图 15.2-25 所示。

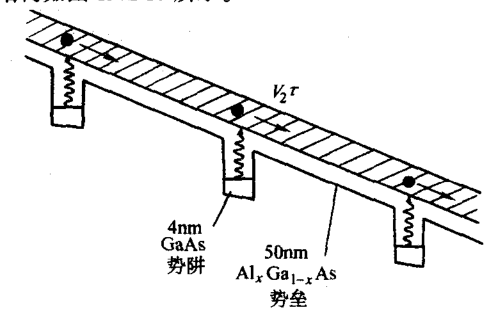


图 15.2-25　束缚态-连续态量子阱红外探测器的导带结构以及光激发示意图

其结构特点在于，光激发电子可以直接进入连续态，光电子有效逃逸出量子阱所需偏置电压显著降低，暗电流也因此明显减小。另外，由于光激发电子不必经过隧穿过程而逃逸，势垒的厚度可以大幅度增加，这将几个数量级地降低基态连续隧穿。利用这样的结构，Levine 等人获得了探测率比束缚态-束缚态探测器高若干数量级的束缚态-连续态量子阱红外探测器。定量地，偏压相关暗电流可以表示为

$$I_d(V) = n^*(V)ev(V)A$$

$$n^*(V) = \left(\frac{m^*}{\pi\hbar^2 L_p}\right)\int_{E_1}^{\infty} f(E)T(E,V)\mathrm{d}E \qquad (15.2\text{-}39)$$

$$f(E) = [1 + e^{(E-E_1-E_F)/kT}]^{-1}$$

式中，$n^*(V)$是量子阱中电子热激发到连续态的有效浓度；e 为电子电荷；A 是器件面积；v 是平均输运速率；$v = \mu F[1 + (\mu F/v_s)^2]^{-1/2}$；$\mu$ 是迁移率；F 是平均电场；v_s 是饱和漂移速率；m^* 是电子有效质量；L_p 是超晶格周期；$f(E)$ 是费米因子；E_1 是束缚基态能级；E_F 是相对于 E_1 的二维费米能级；$T(E, V)$ 是单势垒电压相关隧穿电流透射因子。该式同时计及了暗电流的两方面贡献：势垒上沿热电子发射和热电子辅助隧穿。

图 15.2-26 给出了截止波长为 8.4 μm 束缚态-连续态量子阱红外探测器在不同温度下的暗电流-电压曲线。其中实线为实验结果，而虚线则是基于式（15.2-39）的计算结果。可以看出，两者吻合得有非常好。由此也可确定，势垒上沿的隧穿构成了暗电流的主要贡献。

另一方面，暗电流噪声 I_N 在正负偏压下表现出不同的特征。正偏压时的暗电流噪声远高于负偏压时的值。而当正偏压高达一定值时，由于雪崩增益过程，暗电流噪声出现急剧增长，噪声的表达式为

$$I_N = \sqrt{\overline{I_N^2}} = \sqrt{4eI_d g\Delta f} \qquad (15.2\text{-}40)$$

式中，I_N^2 是方均根噪声电流；Δf 是带宽，可以导出光增益 g。

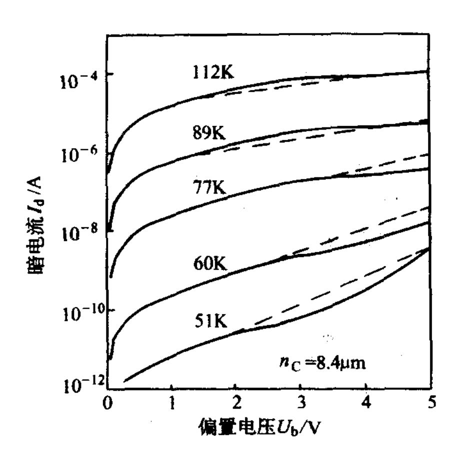


图 15.2-26 截止波长为 λ = 8.4 μm 束缚态-连续态量子阱红外探测器在不同温度下的暗电流-电压曲线。正偏压表示小岛结构的顶端为正极性。实线和虚线分别为实验和理论结果

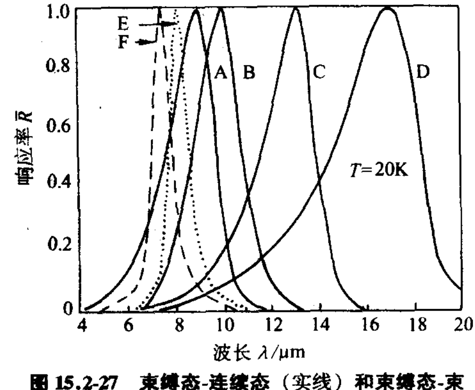


图 15.2-27 束缚态-连续态（实线）和束缚态-束缚态（虚线）量子阱红外探测器的归一化响应率随波长的变化关系。A-F 为样品的编号

Levine 等人测量了束缚态-连续态和束缚态-束缚态量子阱红外探测器的响应率的波长谱 R（λ）。样品的结构参数列于表 15.2-1。

表 15.2-1GaAs/Al_xGa_{1-x}As 量子阱红外探测器的样品结构参数。其中 L_w、b 分别表示量子阱和势垒的厚度，10^{-10}m；N_D 表示掺杂浓度，$10^{18}cm^{-3}$；B-C、B-B 和 B-QC 分别表示束缚态-连续态、束缚态-束缚态和束缚态-准连。

表 15.2-1 续态跃迁

样品	L_w	L_b	x	N_D	掺杂类型	周期	子能带
A	40	500	0.26	1	n	50	B-C
B	40	500	0.25	1.6	n	50	B-C
C	60	500	0.15	0.5	n	50	B-C
D	70	500	0.10	0.3	n	50	B-C
E	50	500	0.26	0.42	n	25	B-B
F	50	50/500	0.30/0.26	0.42	n	25	B-QC

其中 A-D 为束缚态-连续态跃迁型。E 为束缚态-束缚态跃迁型。F 则具有双势垒结构，两势垒的厚度和 A_1 组分分别为 50/500 × 10^{-10} m 和 0.30/0.26。它对应于束缚态-准连续态跃迁，结果如图 15.2-27 所示。

响应率的绝对幅度是通过测量光电流 I_p 确定的。

可以看出，束缚态-束缚态探测器的谱线（虚线）宽度 $(\Delta\lambda/\lambda)_n$ = 10% ~ 11%，远较束缚态-连续态的（实线）宽度，$(\Delta\lambda/\lambda)_w$ = 19% ~ 28%为窄。

根据 Zussman 等人的理论，光电流 I_p 为

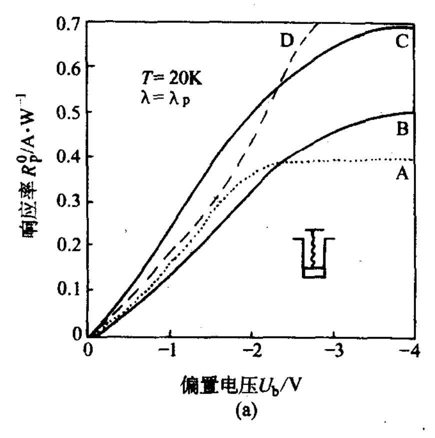
$$\int_p = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R(\lambda)P(\lambda)d\lambda$$

$$P(\lambda) = W(\lambda)\sin^2(\Omega/2)AC_F\cos\theta \qquad (15.2\text{-}41)$$

$$W(\lambda) = (2\pi c^2 h/\lambda^5)(e^{hc/\lambda k_B T_B} - 1)^{-1}$$

式中，λ_1 和 λ_2 是涵盖响应谱的上下积分限；$R(\lambda) = R_p^0\bar{R}(\lambda)$；$R_p^0$ 是峰值相响应率；$\bar{R}$（λ）是归一化谱响应率；P（λ）是入射到探测器上的黑体辐射的单位波长功率；W（λ）是黑体辐射谱；A 是探测器的表面积；Ω 是光场的立体角；θ 是入射角；C_F 是集总耦合因子；$C_F = T_f(1-r)M$；T_f 是滤波片和窗户的透射率；r 是探测器表面的反射率；M 是光束的调制因子；T_B 是黑体温度。据此，测量 T_B = 1 000 K 的黑体光电流，可以精确导出 R_p^0。

图 15.2-28 给出了束缚态-连续态和束缚态-束缚态等不同探测器的响应率随偏置电压变化的情况。对于图 15.2-28a 所示的束缚态-连续态跃迁，响应率在低偏置情况下基本随偏压线性变化，并在高偏压时趋于饱和。而对于图 15.2-28b，可以看到，束缚态-准连续态（样品 F）探测器有相似的响应率-偏压关系。但是，束缚态-束缚态探测器的响应率-偏压关系却有显著不同的形状。响应率在低偏压时并非有线性关系，而是在一定低偏压范围内大致为零。原因是，光激发载流子需借助于电场辅助才能逃出量子阱。不过，由于这里的束缚激发态很接近于量子阱的顶部，只需很小的偏压（约为 1 V）就可保证足够多的光生载流子隧穿量子阱。



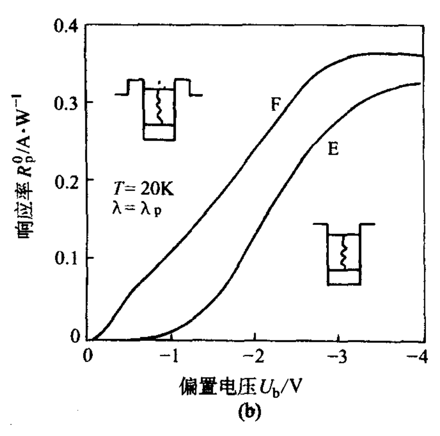


图 15.2-28 T = 20 K 时（a）束缚态-连续态和（b）束缚态-束缚态量子阱红外探测器的峰值响应率 R_p^0（$\lambda=\lambda_p$）随偏置电压的变化关系。相应导带电子结构示意于图中



图 15.2-29 给出了实验测定的 B 样品光增益随偏置电压的变化关系。实验温度为 77 K。图中黑点对应于负偏压情况，空心圆圈对应于正偏压情况。可以看出，光增益在低偏压区近于线性增长，而在高偏压区趋于饱和，对于该样品，当 $U \geqslant 2$ V 时，g 约为 0.3。值得指出的是，不像暗电流噪声，对于光增益，偏压的正负并不导致明显改变。这实际说明了，虽然逃出量子阱并进入连续态的电子数强烈地依赖于偏置的方向，与连续态的输运相关的光增益对载流子的运动方向却不敏感。

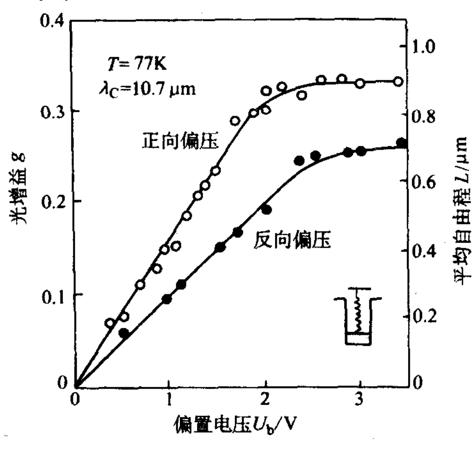


图 15.2-29　$T=20$ K 束缚态-连续态（实线）和束缚态-束缚态（虚线）量子阱红外探测器的归一化响应率随波长的变化关系。A-F 为样品的编号

Levine 等人发现，对于所有三种不同跃迁形式的量子阱红外探测器，光增益都是非常相似的。这意味着，一旦载流子逃逸到连续态，它们的输运就基本相同。另外，对于该样品，$l=2.7\ \mu m$，因而 L 约为 1 μm。图 15.2-30 给出了关于束缚态-连续态跃迁的样品（A-D）的总量子效率 η 结果。η_0 和 η_{max} 分别表示零偏压量子效率和最高量子效率。

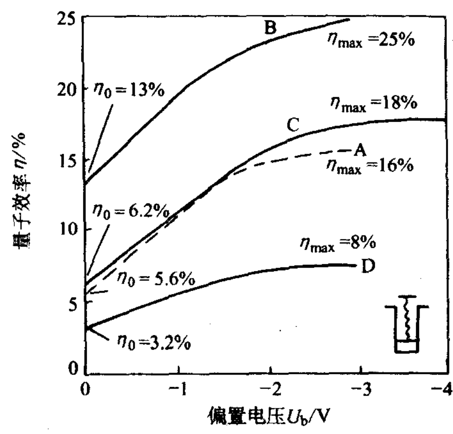


图 15.2-30　束缚态-连续态量子阱红外探测器的量子效率 η 随偏压 U_b 的变化关系。η_0 和 η_{max} 分别表示零偏压量子效率和最高量子效率。插图显示导带的能级结构。A-D 为样品的编号

可以看出，即使在零偏压下，量子效率 $\eta=\eta_0$ 也不为零，而是落在 3.2% ~ 13% 之间。随着偏压升高，η 开始线性增加，而后趋向于饱和值 $\eta_{max}=8\% \sim 25\%$。

束缚态-准连续态量子阱红外探测器具有非常相似的零偏压量子效率 η_0。比较而言，束缚态-束缚态探测器却具有明显不同的特征：在零偏压下，其量子效率要低一个数量级。究其原因，束缚态-束缚态探测器需要一定的电场辅助才能保证束缚态光电子隧穿出量子阱。

值得注意的是，所有三种不同跃迁类型的探测器均具有相似的 η-U_b 关系。这意味着，一旦光生电子摆脱量子阱的束缚而进入连续态，其输运过程就基本一致。利用关系 $\eta=\eta_{max}p_e$ 还可以确定光生电子的逃逸概率 p_e。显然，对于所有三种不同跃迁类型的探测器，一方面，p_e 表现出相似的随电压变化的特征；另一方面，束缚态-束缚态跃迁具有显著不同的零偏压 p_e 值。束缚态-连续态探测器有大零偏压 p_e 值的主要原因是，处于势垒上沿连续态的电子逃逸时间小于该电子被原量子阱重新捕获的时间。而对于束缚态-束缚态探测器，由于束缚光激发载流子必须通过隧穿才能进入连续态，其零偏压逃逸时间比其他两种探测器的高至少一个量级。结果是，零偏压下，光生电子逃逸出量子阱并最终对光电流形成贡献的逃逸概率 p_e，明显低于其他两种类型探测器。

根据探测率的定义，可得峰值探测率

$$D_\lambda^* = R_p\sqrt{A\Delta f}/I_N \qquad (15.2\text{-}42)$$

式中，A 是探测器面积；$\Delta f=1$ Hz。图 15.2-31 给出了波长 $\lambda_c=10.7\ \mu m$ 束缚态-连续态量子阱红外探测器的探测率随温度的变化关系。

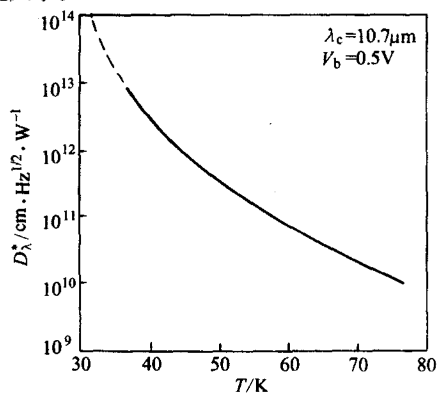


图 15.2-31　波长为 $\lambda=10.7\ \mu m$ 束缚态-连续态量子阱红外探测器的探测率随温度的变化关系。$U_b=0.5$ V

对于低红外照射水平的有限产生-复合过程，探测率可表示为

$$D_\lambda^* = \left(\frac{\eta_a p_e}{2h\nu}\right)\left(\frac{\tau_L}{n_l^*}\right)^{1/2} \qquad (15.2\text{-}43)$$

可以看出，要获得高探测率，η_a、p_e 和 τ_L 要尽可能大，而 n^* 要尽可能小。

而对于高入射红外照射，探测率将达到由背景光噪声决定的背景限制性能（BLIP）

$$D_{BLIP}^* = \frac{1}{2}\left(\frac{\eta}{h\nu I_B}\right)^{1/2} \qquad (15.2\text{-}44)$$

显然，当探测器工作于背景限制性能状态时，决定探测率的唯一因素是净量子效率 $\eta=\eta_a p_e$。作为数值实例，考虑图 15.2-31 所示的量子阱探测器。如果设定净量子效率为 10%，则可求出 $D_{BLIP}^*=2.5\times10^{10}$ cm·Hz$^{1/2}$·W。从图中可以看出，相应的背景限制性能状态的温度 $T=68$ K。假如照射光通量降低一个量级，则 $D_{BLIP}^*=7.9\times10^{10}$ cm·Hz$^{1/2}$·W。

3.5　微带超晶格量子阱红外探测器

Kastalsky 等人和 Byungsung 等人最早开展了微带探测器的研究。他们采用了势垒顶端以下存在两个束缚态的结构。后来，Gunapala 等人提出了束缚态-连续态微带探测器结构。理论上，微带探测器的光吸收和电子输运物理过程可以用 Kronig-Penney 模型来描述。微带中的允许和禁戒能带 $E(k)$ 所对应的波函数满足 Schrödinger 方程并由下式给出

$$\Psi_1(z) = a_n e^{k_1(z-n\Lambda)} + b_n e^{-k_1(z-n\Lambda)}$$
$$\Psi_2(z) = a'_n e^{-ik_2(z-n\Lambda)} + b'_n e^{-ik_2(z-n\Lambda)} \qquad (15.2\text{-}45)$$

式中，$\hbar k_1=\sqrt{2m_1^*(V-E_z)}$；$\hbar k_2=\sqrt{2m_2^* E_z}$；$\Lambda$ 是超晶格周期；n 是量子阱的编号；下标1和2分别表示势垒区和量子阱区；m_1^*、m_2^* 是 z 方向的有效质量；V 表示势垒高度；E_z 是 z 方向的动能。根据：①连续性边界条件，即 Ψ 和 $(1/m^*)\,\mathrm{d}\Psi/\mathrm{d}z$ 分别在 $z=n\Lambda$ 和 $z=n\Lambda+L_b$ 处连续；②周期性限定即 Ψ 的布洛赫（Bloch）函数形式；③归一化条件，可以确定各个系数。据此，可以计算能带的色散关系 $E_z(k)$，z 方向的群速度 $v_g=(1/\hbar)\mathrm{d}E_z/\mathrm{d}k$ 以及从第一束缚微带到势垒上第二连续微带之间的光吸收。为使关于超晶格的分析更接近实际，还可以通过计及量子阱/势垒层厚度涨落，对理想晶体模型作必要的改进。量子阱/势垒层厚度涨落可以用高斯分布函数表示

$$G(E)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta E^2}}\mathrm{e}^{-(E-E_0)^2/2\Delta E^2} \qquad (15.2\text{-}46)$$

其中单层涨落对应于能量宽度 $\Delta E=10$ meV。

图15.2-32给出了两个具有不同势垒层厚度微带超晶格探测器的归一化室温吸收系数谱的实验值（实线）与理论计算结果（虚线和点划线）。测量时，入射光线与样品法方向成45°。图中的小插图所示为探测器的能带结构。两样品均用MBE技术制备。其中一个包含厚度 $L_w=40\times10^{-10}$ m，掺杂浓度 $n=1\times10^{18}$ cm^{-3} 的GaAs量子阱层和厚度 $L_b=30\times10^{-10}$ m，非掺杂 $Al_{0.28}Ga_{0.72}As$ 势垒层。上下接触层为掺杂浓度 $n=1\times10^{18}$ cm^{-3} 的GaAs，厚度分别为0.5 μm和1 μm。另一个具有相似结构，唯一区别在于，其势垒层厚度 $L_b=45\times10^{-10}$ m。

从图15.2-32可以看出，吸收系数的峰值基本上不依赖于势垒层厚度，而主要取决于量子阱层厚度，λ_p 约为9 μm。另一方面，依据前述理论的计算表明，最低（Ⅰ）和第一激发态（Ⅱ）微带宽度明显与势垒层厚度有关。对于 $L_b=30\times10^{-10}$ m，$\Delta E_{Ⅰ}=41$ meV，$\Delta E_{Ⅱ}=210$ meV；对于 $L_b=45\times10^{-10}$ m，$\Delta E_{Ⅰ}=17$ meV，$\Delta E_{Ⅱ}=128$ meV。相应地，吸收系数谱的宽度 $\Delta\nu$ 表现出势垒层厚度相关性：对于 $L_b=30\times10^{-10}$ m，$\Delta\nu=530$ cm^{-1}；而对于 $L_b=45\times10^{-10}$ m，$\Delta\nu=300$ cm^{-1}。若同时考虑到吸收系数峰值的绝对值表现出相似的依赖关系（$L_b=30\times10^{-10}$ m时 $\alpha=3\,100$ cm^{-1}，$L_b=45\times10^{-10}$ m时 $\alpha=1\,800$ cm^{-1}），不难得出结论，相对窄的势垒层微带结构对应于相对高的积分吸收强度。而理论与实验在峰位，线宽以及吸收系数谱总体形状上的一致性则表明，前述的理论模型能够很好地反映微带结构光电过程的物理机制。

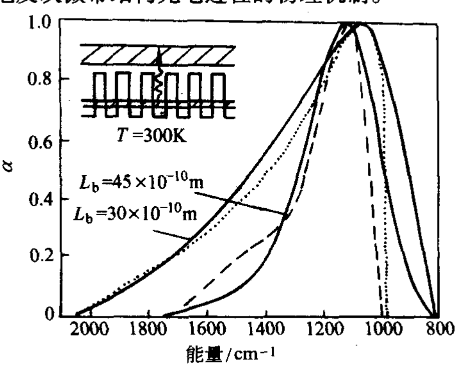
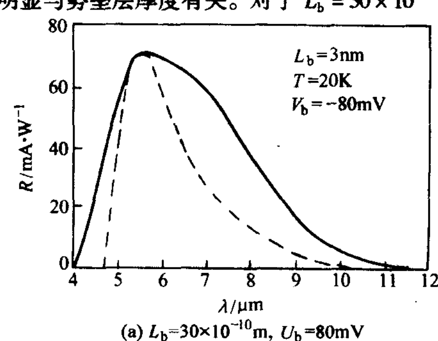
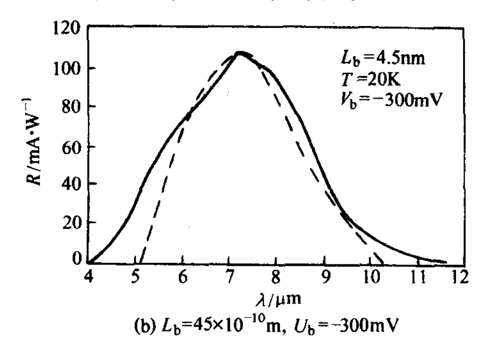


图15.2-32 势垒厚度分别为 30×10^{-10} m 和 45×10^{-10} m 微带结构的归一化室温吸收系数谱。实线为实验结果，虚线和点划线为理论值。插图给出了微带结构的示意图

图15.2-33所示为两样品的响应率测量结果，其中已经对反射损耗作了修正。测量采用了45°的抛光入射面，并在 $T=2$ K温度条件下进行。值得指出的是，在 $T\leqslant77$ K温度范围内，响应率基本上与温度无关。



(a) L_b=30×10^{-10}m, U_b=80mV



(b) L_b=45×10^{-10}m, U_b=−300mV

图15.2-33 $T=20$ K时的响应率谱
实线为实验结果，虚线为理论值

这里的响应率峰值比Byungsung等人的早期结果高1～2量级。可以看出，虽然图15.2-32所示的吸收系数谱的峰位与势垒层厚度基本无关，对应于 $L_b=3$ nm和 45×10^{-10} m的样品的响应率谱的峰位却分别出现在 $\lambda=5.4$ μm和7.3 μm。图15.2-33中虚线是依据式（15.2-42）以及 $\eta=(1-\mathrm{e}^{-2\alpha d})/2$，并取 τ_L 为唯一拟合参数的拟合结果。显然，计算峰位与实验值吻合得很好。同时，由这一拟合得 $\tau=5$ ps，与实验测量值 $\tau=4$ ps非常接近。这意味着，响应率峰位与吸收系数谱峰位不重合的原因在于微带群速度 ν_g 的曲线分布：ν_g 在能带中心附近有极大值，而在能带边缘处为零；而吸收曲线在能带的低能边缘取峰值。

对两种不同势垒层厚度的直径为200 μm探测器暗电流测量结果表明，势垒层较窄的探测器具有明显高的暗电流。这是由于窄势垒层对应于较宽的微带，因而有较强的导电性。另一方面，在 $T=77$ K和4 K两种不同温度下的测量结果则显示，高温时的暗电流明显地比低温的高。这是由于在这两种不同温度下暗电流有不同的物理机制。$T=77$ K时，暗电流主要决定于势垒顶端以下的第一微带的热电子发射到势垒顶端以上的第二微带。而在4 K时，暗电流则由第一微带内的传导决定。

Gunapala等人还测量了响应率随偏置电压的变化关系。对于 $L_b=45\times10^{-10}$ m的微带探测器，响应率在零偏压时为零，在正/负偏压下随电压值的增大而单调增加。这与宽势垒层［$L_b=(300\sim500)\times10^{-10}$ m］的多量子阱探测器相类似。与此形成鲜明对照的是，对于 $L_b=30\times10^{-10}$ m的微带探测器，如图15.2-34所示，响应率在零偏压时不为零。而且，在0～−100 mV的负偏压下，响应率随电压值的升高单调上升；在正偏压下，响应率则随电压值的升高而迅速降低，并在 $U_b=+110$ mV时完全消失。

根据响应率和暗电流的实验值，并利用式（15.2-42），可计算出探测器的峰值探测率 D_λ^*。对于 $L_b=30\times10^{-10}$ m的探测器和 $U_b=-80$ mV，$T=77$ K和4 K时对应的 D_λ^* 分别为 2.5×10^9 和 5.4×10^{11} cm·Hz$^{1/2}$·W。对于 $L_b=45\times10^{-10}$ m的探测器和 $U_b=-300$ mV，Δ_λ^* 分别为 2.0×10^9 cm·Hz$^{1/2}$·W和 2.0×10^{10} cm·Hz$^{1/2}$·



W。这样的结果比 Byungsung 等人的早期结果高若干个量级。

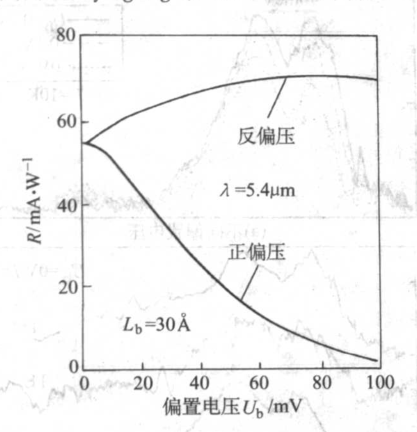


图 15.2-34　正反两种偏置电压条件下，势垒厚度为 30×10^{-10}m 微带结构的响应率。测量波长为 $\lambda=5.4$ μm，温度为 $T=20$ K

图 15.2-35　竖直集成双色量子阱红外探测器结构示意图。其三电极结构保证两个波长可以被单独检测处

3.6　多波长量子阱红外探测器

量子阱红外探测器结构的一个特点在于，通过控制量子阱的阱宽，势垒层的组分和结构等参数，探测器响应率的峰值响应波长可以落在 2 ~ 20 μm 甚至更宽波长范围内，同时保证生长层与衬底晶格匹配。基于这一特点，为获得多频谱响应，就可以在材料生长过程中将若干个不同波长的晶格匹配探测器制备到同一个基片上，如图 15.2-35 所示。这样的结构既可以将所有的光电流累加起来从而构成一个非常宽的带宽，也可以单独测量每一个谱组分从而形成光谱仪或多波长成像功能特征。

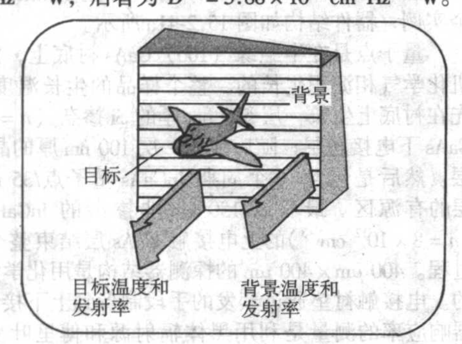
Köck 等人首次利用图 15.2-35 所示结构，实现了双色量子阱红外探测器。在 GaAs 衬底上，依次生长两个系列的 GaAs/Al_xGa_{1-x}As 多量子阱。其一为 5 nmGaAs 量子阱/$Al_{0.34}Ga_{0.66}$As 势垒结构，响应率峰值波长 $\lambda_p=7.4$ μm；其二为 8 nmÅGaAs 量子阱/$Al_{0.29}Ga_{0.71}$As 势垒结构，响应率峰值波长 $\lambda_p=11.1$ μm。两者之间用一中等程度高掺杂接触层隔开。两个探测器在 77 K 温度下均表现出很高的探测率：前者 $D^*=5.5\times10^{10}$ cm·Hz$^{1/2}$·W，后者为 $D^*=3.88\times10^{10}$ cm·Hz$^{1/2}$·W。

通过适当调整加在三电极探测器上的偏置电压，其中任意一个探测器的光响应可以选择出来。

Kheng 等人则采用另外的设计思想实现了多波长红外量子阱探测器。他们采用包含两个束缚能级的宽量子阱（$L_w=95\times10^{-10}$m）。量子阱是掺杂的，掺杂浓度很高（$N_D=6.8\times10^{18}$ cm^{-3}），从而保证费米能级高于第二束缚态。由于如此高的掺杂，E_1 到 E_2 的束缚-束缚子带间吸收（波长为 λ 约为10 μm）和束缚-连续态吸收（波长为 λ 约为 4 μm）均可能发生。因为 E_2 束缚态能级上的光激发电子必须通过隧穿逃逸出量子阱，两个探测波段的相对强度在改变偏压的情况下可以变化高达两个数量级。

多波长量子阱红外探测器的一个重要应用是目标识别。如图 15.2-36 所示，每个“目标”均有其独特的红外辐射模式，或“签名”。这种模式由不同波长的不同强度光成分组成。因此，从背景中识别出具有这样红外辐射模式的特定物体的唯一有效措施是多谱成像。从图 15.2-36 可以看出，飞机与蓝天的红外辐射在波长为 8 μm 附近是非常接近的，而在 10 μm 附近，两种的红外辐射却存在很大反差。

多色量子阱红外探测器是一种新型器件，根据同样的原理，可以做成双色、三色、多色，甚至光谱型的红外探测器。此外，采用量子级联激光器结构的红外探测器也是一种新型器件，它可望在室温下工作，有兴趣的读者可以参考文献（Hofstetter 2002）。



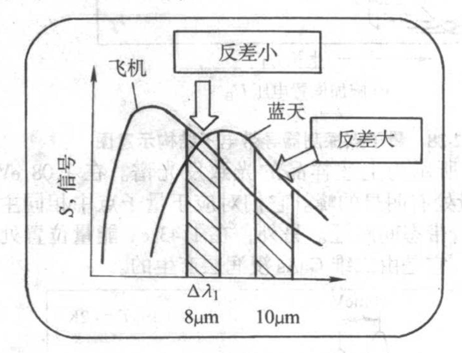


图 15.2-36　目标识别：多波长量子阱红外探测器应用实例

3.7　量子点红外探测器

前面讨论的量子阱红外探测器是基于量子阱子带内单极吸收跃迁。量子点也存在同一带内子带间吸收跃迁，预期在中红外和远红外探测器应用方面发挥重要作用。与量子阱红外探测器相比，由于电子-声子散射被有效降低，量子点探测器具有子带内弛豫时间长的优点。同时，由于量子点子带跃迁不受偏振选择定则的限制，量子点探测器对法向人射光子同样敏感。量子点红外探测器有纵向光电流工作模式和横向光电流工作模式。

先讨论纵向光电流量子点探测器。类似于量子阱红外探测器，n-i-n 结构可用于制备量子点探测器。褚力文研究的 In（Ga）As/GaAs 量子点探测器的结构示意图，如图 15.2-37 所示。图中，有源区包含三层 In（Ga）As 量子点。它们生长在 GaAs 浸润层中，层厚薄到足以认为它（们）是量子阱。原子力显微镜观察表明，量子点的面密度大约为 1.2×10^{10} cm^{-2}。层与层之间的隔离层比较厚（40 nm），藉此可以认为层与层之间的量子点不发生耦合。样品的生长温度为 530℃。量子点是 Si 掺杂的，表征掺杂浓度为 7.2×10^{10} cm^{-2}。掺杂层位于相应量子点层以下 2 nm，以便使得电

子可以有效地从施主杂质转移到量子点。可以估计，每个量子点中大约束缚6个电子。有源区包裹在两n型掺杂的接触层之间。光刻（Photolithography）和提取（lift-off）技术被用来制作图示的岛状样品结构。同时，为实现法向入射光电流测量，在上接触层做出一个400 μm×400 μm的光学窗口。采用图示的电学连接用来实现光电流谱测量。考虑到这里的偏置电压是沿着样品的生长方向的，因而这里的光电流被称为垂直光电流。

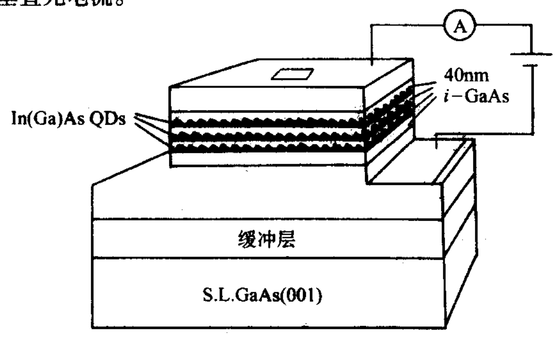


图 15.2-37 量子点探测器结构示意图。电学连接用于测量（垂直）光电流谱

图15.2-38所示为样品的量子点导带电子结构。可以看出，在施加垂直方向的偏置电压时，受激电子可以在上下接触电极之间传输，因而形成光电流。

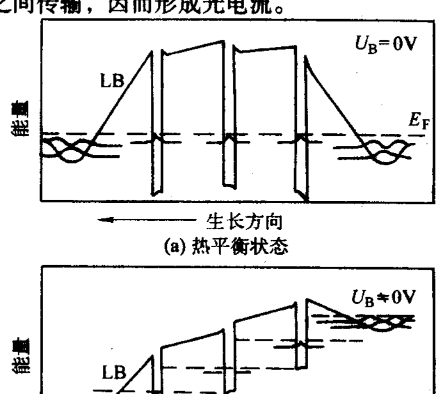


图 15.2-38 量子点探测器导带电子结构示意图

图15.2-39所示为上述样品的光致发光谱。在1.08 eV和1.14 eV能量处有明显的峰。它们对应于量子点中相同主量子数导带与价带态间跃迁。另外，在1.43 eV能量位置处还有一个弱峰。它是由二维GaAs浸润层产生的。

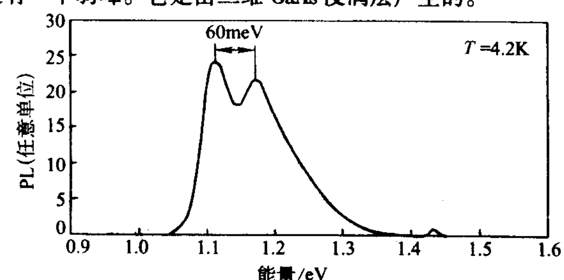


图 15.2-39 In（Ga）As/InGaAs量子点探测器的光致发光谱

导带内子带间光电流谱的测量结果如图15.2-40所示，测量温度为10 K。

从图15.2-40a可以看出，在法线方向入射情况下，光电流谱明显地表现出对应于导带内子带间跃迁的两个峰，峰位

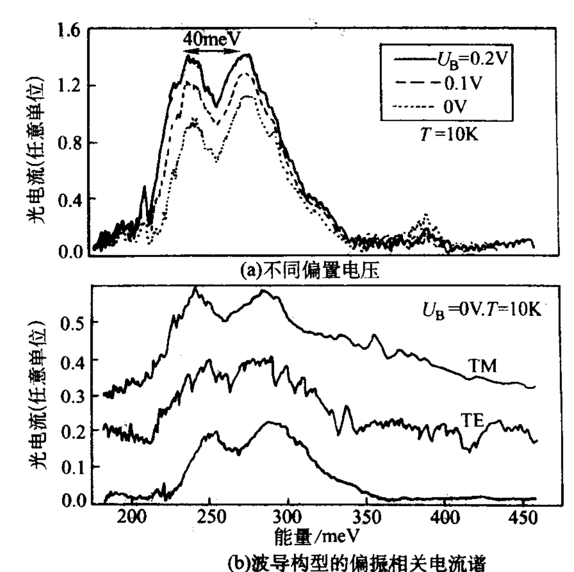


图 15.2-40 In（Ga）As/InGaAs量子点探测器的法方向入射光电流谱

分别为240 meV和280 meV。这证明对于量子点这样的三维约束系统，适用于量子阱的偏振选择定则不再成立。由于掺杂浓度的选择保证量子点中第一激发态能级是部分填充的，这两个峰可以分别归于导带中基态-连续态和第一激发态-连续态跃迁。它们的能量间隔40 meV则大致对应于量子点导带中基态和第一激发态能级之间的能量分裂。另外，即使在零偏压下，光电流就已存在；随着偏压升高，光电流进一步增大。这主要是由样品的掺杂位置的非对称性引起的。图15.2-40b所示的偏振相关测量是对多通波导构型进行的。为此，样品的侧面被抛光成45°，用于接收光照射。图中TE偏振模平行于量子点层，而TM偏振模则包含垂直于量子点层面的成分。可以看出，两种不同偏振模对应于几乎完全相同的光电流谱，表明对于量子点，导带内束缚态-连续态间跃迁基本上与偏振无关。这与量子阱的情形再次形成鲜明对照。值得指出的是，量子点中束缚态-束缚态间的子带跃迁依赖于两束缚态的对称性，可以表现出偏振相关性。

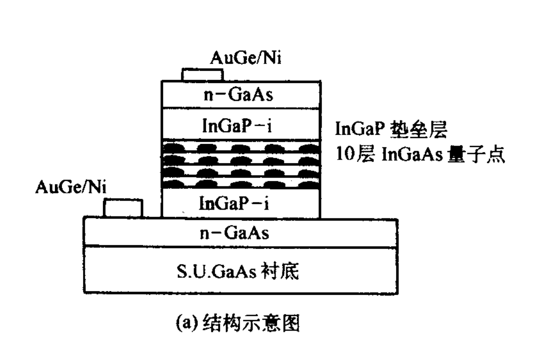
图15.2-41给出了InGaAs/InGaP量子点红外探测器的一个实例，器件结构如图15.2-41a所示。

量子点是在半绝缘（100）GaAs衬底上，用低压金属有机化学气相淀积生长的。整个样品的生长温度为480℃。首先在衬底上生长一层500 nm厚的Si掺杂（$n=1\times10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}}$）GaAs下电接触层；随后淀积一层100 nm厚的晶格匹配InGaP层。然后是包含10个周期InGaAs量子点/35 nm-InGaP-势垒层的有源区。最后以150 nm非掺杂的InGaP层和n-掺杂（$n=8\times10^{17}\ \mathrm{cm^{-3}}$）的上电接触GaAs层结束整个样品的生长过程。400 μm×400 μm的探测器结构是用化学湿蚀方法实现的。电接触衬垫通过蒸发的手段制备到上下接触层上。探测器响应率的测量是利用黑体辐射源和傅里叶变换红外光谱仪，并结合方程

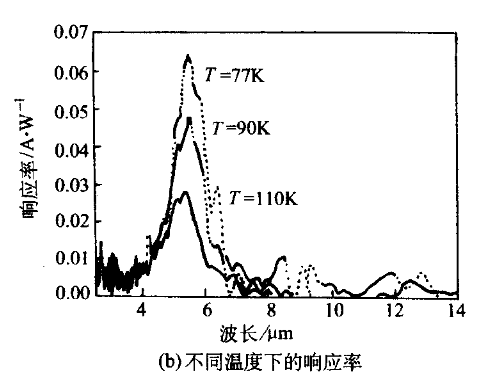
$$R_i = k\frac{I_p}{\dfrac{(D_A^2 A_d)}{4r^2}\sigma T_{BB}^4}$$

$$k = \frac{\sigma T_{BB}^4}{\int_0^\infty M(T_{BB},\lambda)S(\lambda)\mathrm{d}\lambda} \qquad (15.2\text{-}47)$$

实现的。式中，R_i表示绝对响应率，A/W；I_p是量子点探测器的电流；A_d是探测器的面积；D_A是黑体辐射孔径的直径；r是黑体孔径到探测器的距离；σ是史蒂芬-玻尔兹曼（Stefan-Boltzmann）常数；T_{BB}是黑体温度；k是由于探测器相对谱响应率$S(\lambda)$与黑体辐射谱$M(T_{BB},\lambda)$重叠引起的修正因子。



(a) 结构示意图



(b) 不同温度下的响应率

图 15.2-41　InGaAs/InGaP 量子点光导探测器

图 15.2-41b 所示为不同温度下探测器的响应率谱。可以看出，在 $T=77$ K 时，量子点的子带跃迁出现在 5.5 μm 处，响应截止波长则为 6.5 μm。当偏置电压 $U_B=-2$ V，响应率峰值为 0.067 A/W。随着温度升高，响应率相应降低。当 $T>130$ K 时，光导信号基本被噪声完全淹没。在 $T\leqslant 110$ K 温度范围内，响应率谱的线宽基本与温度无关，大约为48 meV，即 $\Delta\lambda/\lambda\approx 20\%$。这一结果与 Benisty 等人的早期报导相比明显地窄。其中的差别主要可归因于样品中量子点几何尺寸的涨落。图 15.2-42 所示为 77 K 温度条件下，InGaAs/InGaP 量子点光导探测器的响应率偏压相关性。很明显，随着偏置电压值的升高，响应率开始近于线性地增加；当电压值为约定 −4.5 V 时达到饱和，这可以认为是由于光生载流子在强外电场作用下速率达到了饱和。

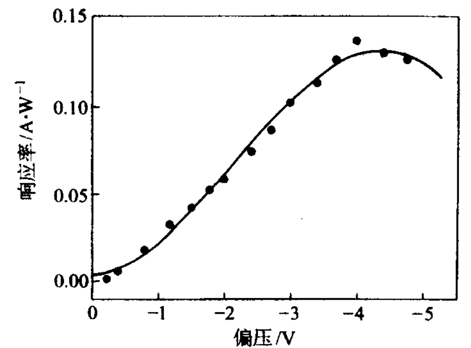
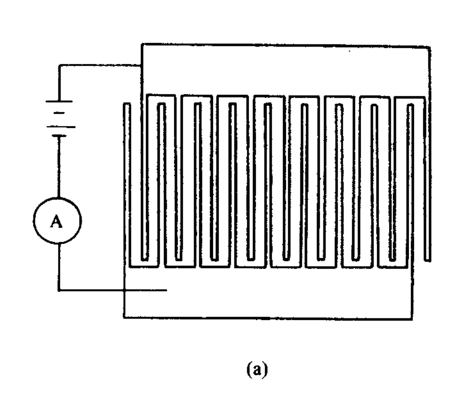


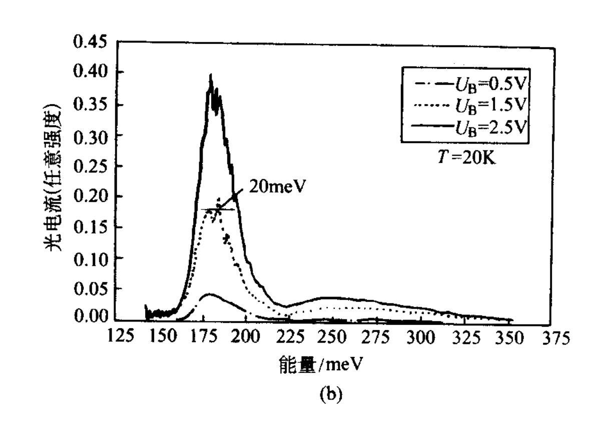
图 15.2-42　77 K 条件下，InGaAs/InGaP 量子点光导探测器的相应率偏压相关性

对探测器暗电流和探测率的测量结果表明，在 77 K 温度和 −2 V 偏置电压条件下，5.5 μm 的探测波长处的探测率约为4.74×10^{7} cm·Hz$^{1/2}$·W，相应的暗电流为 1.49×10^{-10} A/Hz$^{1/2}$。值得指出的是，这一探测率与相同温度和探测波长的 GaAs/AlGaAs 量子阱红外探测器的相比，要低约两个数量级。

下面再讨论横向光电流量子点探测器。采用横向光电流几何位形有助于增强光电流强度，因而可望获得更高探测率的量子点红外探测器。量子点中束缚的电子既可以像前述讨论的，沿着样品生长方向传输，从而形成纵向光电流；也可以因激发进入浸润（量子阱）层，进而在平行于层面的横向电场作用下传导，形成横向光电流（Chu 2000）。通过横向光电流测量，可以研究量子点与浸润层束缚态之间的跃迁。比较而言，由于量子点受到三维约束，测量量子点的横向光电流要比量子阱的相对容易一些。测量的电极配置方法如图 15.2-43a 所示，相间于指状电极 20 μm 宽，互相之间相隔 40 μm。电极由 Ni/Ge/Au 合金做成，经过快速热退火，器件由 15 层 InGaAs 量子点浸没在本征 GaAs 层中。图 15.2-43b所示为一 In（Ga）As/GaAs 量子点样品的横向光电流谱。掺杂水平保证每个量子点大致束缚 6 个电子。



(a)



(b)

图 15.2-43　(a) 测量光电流的电极配置方法示意图　(b) 量子点样品的横向光电流谱，测量温度为 $T=20$ K 强峰对应于量子点第一激发态与浸润层子带之间的跃迁

可以看出，在 230～330 meV 能量之间的宽而弱的峰对大致对应于前述纵向光电流出现区域，因而可归因于量子点束缚态与连续态之间的跃迁。而在 180 meV 能量位置处，光电流谱出现线宽约为 20 meV 的强响应，该峰线是非对称的，在高能端有一个弱肩。它是由量子点填充态与浸润层子带之间的电子跃迁引起的。类似于前述有关纵向光电流的讨论，这种跃迁同样可以始于量子点基态和第一激发态。通过与光荧光实验结果比较，可以判定，180 meV 主峰对应于量子点

第一激发态与浸润层子带之间的跃迁（Ⅱ跃迁）；量子点基态到浸润层子带的跃迁（Ⅰ跃迁）相对弱得多，表现为主峰高能端的弱肩（Chu 2001a）。由于量子点的掺杂浓度，量子点基态能级被两个电子占满，而第一激发态能级上则有4个电子。因此，Ⅱ跃迁较Ⅰ跃迁强。另一方面，波函数的对称性对跃迁的强度也有重要影响。量子点基态属于s态因而具有偶宇称，第一激发态波函数则是p型，有奇宇称。跃迁的终态位于浸润层的子带中，其波函数沿着 z 方向是束缚的并具有偶宇称。沿着 x 和 y 方向，由于量子点的缘故，浸润层而结构起伏明显，从而导致调整横向势阱。同时，量子点因为所束缚的电子而带负电。这些因素的综合效应是，浸润层中量子点附近的横向波函数也是准束缚的，并主要呈现为偶宇称。这就使得Ⅰ跃迁基本上是被禁戒的，因而有相对弱得多的光电流。

实验研究表明，对于量子点探测器，导带内横向光电流远较纵向的强。对于横向几何位形，载流子的传输发生在浸润层中，光生载流子因而有较纵向几何位形长的寿命。长的载流子寿命导致更高的光导增益，进而有强的光电流。

但是，仅从载流子传输的角度看，浸润层并非理想媒介。浸润层的厚度，组分以及应变等均对光生载流子的传输构成负面影响。如果光生载流子能够被转移到具有高载流子迁移率的输运通道，并在其中传输，则横向光电流的幅度可以得到大幅度的提高。图15.2-44所示为基于这种考虑设计的横向光电流量子点探测器的导带结构示意图。

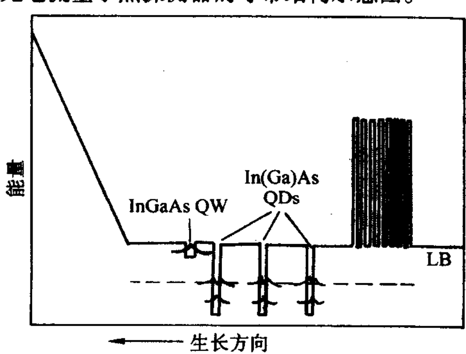


图15.2-44　横向光电流量子点探测器导带结构示意图。光生载流子被转移到量子阱中，并在其中传输

探测器具有三层In（Ga）As/GaAs自组织量子点，层与层之间有40 nm的间隔层。样品制备温度仍为530℃。量子点的掺杂与前述样品类似，仍保证每个量子点束缚约6个电子。在最上端量子点层的上部，额外生长了一层InGaAs量子阱。光生载流子将被转移到该量子阱层，并在其中传输。另外，在样品表面以下100 nm处，还引入一层（掺杂层，用于饱和GaAs的表面态，并在量子点区域形成小的电场从而将光生载流子转移到InGaAs量子阱层。这种量子点与二维传输隧道之间的实空间电子转移最早由Lee等人发现。很明显，在这里，实空间的电子转移发挥重要作用。电子转移时间构成了决定探测器性能的重要时间常数。

图15.2-45给出了横向光电流量子点探测器在不同温度下的光响应谱。测量的偏置电压为 $U_B=0.6$ V，调制频率为44 Hz。与图15.2-43相似的是响应峰值能量：这里的光响应极大值出现在185 meV能量位置处。不同的是，这里的响应强度远较图15.2-43所示的为高，表明有很高的光导增益。图15.2-45的插图部分显示了光响应峰值随温度的变化。在33 K以下，响应峰值随温度升高而稍有增强。而当温度高于33 K时，温度的进一步升高导致响应峰值急剧降低。

一般地，温度升高直接影响量子点与InGaAs量子阱之间的电子转移，同时也影响探测器的暗电流特性。当温度在较低的区域小幅度上升时，浸润层与传输隧道之间的电子转移因热激发而增强，从而导致光电流响应极大值的轻微上升。随着温度的进一步升高，量子点中束缚的电子因受热激发的概率升高，这将电子暗电流的急剧上升。与此同时，由于量子点中有效束缚的电子数降低，子带间吸收因而相应降低。作为一级近似，跃迁矩阵元与温度无关。实验发现，在 $T=30$ K，$U_B=1.5$ V条件下，光响应峰值达到10 W/A；在温度高达60 K的范围内，光响应仍为1 W/A量级；而当 $T=77$ K时，光响应仅为60 mA/W。

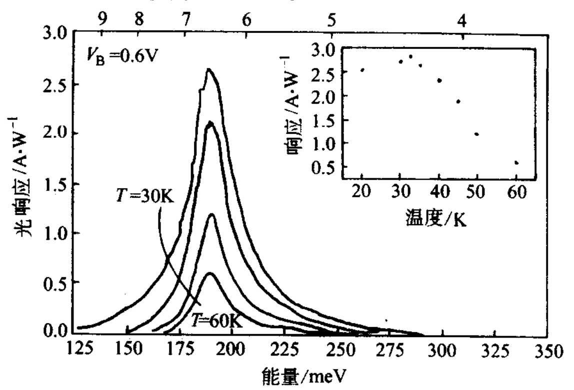


图15.2-45　不同温度下横向光电流量子点探测器的光响应谱，响应极大值随温度的变化示于插图中。测量的偏置电压为 $U_B=0.6$ V，调制频率为44 Hz

编写：邵　军（中国科学院上海技术物理研究所）
褚君浩（中国科学院上海技术物理研究所）



第3章　热敏红外材料

所有物体都能发射热辐射，这些热辐射大多位于红外波段（0.8～1 000 μm）。红外辐射提供了客观世界丰富的信息，对于这些信息的探测、识别、分析和应用有助于提高人们认识和利用自然的能力。将红外辐射转换成可测量的信号的器件就是红外探测器，它是识别、分析和应用红外信息的核心。1800年由天文学家赫谢耳（W.Herschel）发明的涂黑水银温度计被认为是最早的红外探测器。此后，尤其是二次大战以来，现代科学技术的进展为红外探测器的研制提供了广阔的天地，新型探测器器件不断涌现。红外技术的发展使人们能够测量的红外辐射的波长越来越长，能够探测到的辐射功率越来越小。

红外辐射与物质相互作用产生各种效应，根据这些不同的效应以及对这些效应的检测方式的不同，人们研制了各种不同的探测器，大致可分为制冷和非制冷型。制冷型红外探测器主要是基于半导体技术的光电探测器，这种探测器的工作原理是：红外辐射光子与半导体材料作用激发非平衡载流子（电子和空穴），引起电学性质的变化，如光电子发射、光电导、光生伏特等，将这些性质变化的信息进行读出、放大、处理的过程就是由探测器完成，这类探测器也称为“光子探测器”。光子探测器探测率高，响应速度快，但是为了达到最佳性能，一般都需要在冷却到室温以下工作以减少热激发。非制冷红外探测器是利用红外辐射的热效应，通过光热-电转换来探测红外辐射，这类探测器也称为“热敏探测器”。其工作原理是：热敏材料接受到红外辐射后温度升高，这时热敏材料的某一物理量发生变化，如热胀冷缩、温差电效应、电阻率、热释电效应等。同光子探测器相比，热探测器灵敏度低，响应速度慢。但是，热探测器不需制冷而易于使用、维护，可靠性好，光谱响应与波长无关，为无选择性探测器，制备工艺相对简易，成本低，因此热探测器同样具有广阔的应用前景，特别是民用市场需求趋旺。总之，制冷型高探测率红外探测器主要用于特殊用途，而非制冷型则用于低成本市场，目前二者不能相互替代。

红外探测器发展的另一个趋势是大面积焦平面列阵。利用单元探测器得到一目标的图像，就必须进行二维扫描。如果把探测器制备成线列或面阵，实现凝视热成像，无疑将大大缩短成像时间，同时增加分辨率。

红外热成像仪的核心结构是红外焦平面列阵（Infrared focal Plane Array，简称IRFPA），即芯片。前面提到红外探测器分为制冷和非制冷型两类，焦平面同样有制冷型和非制冷型。制冷型红外焦平面器件以碲镉汞（MCT）半导体光子探测器件为代表，具有优良的性能，非常高的灵敏度；但是，制冷型焦平面成本高，结构复杂，笨重，并且需要在很低的温度下工作，这严重地限制了其商业推广。随着民用需求的不断增长，开发低成本，轻便且无需制冷的新型红外焦平面器件势在必行。美国、日本等国家投入大量的人力和物力相继研制和开发出了非制冷型红外焦平面列阵，目前部分产品已投入实际应用。非制冷红外焦平面列阵省去了昂贵的低温制冷系统和复杂的扫描装置，它的可靠性也大大提高，维护简单，工作寿命延长，因为低温制冷系统和复杂的扫描装置常常是热像仪的故障源。非制冷焦平面已成为红外焦平面发展的一个重要方向，有人甚至认为非制冷焦平面技术将引起红外技术的一场革命。

美国是首先在非制冷焦平面技术上取得突破的国家，也是目前处于领先地位的国家。1987年，美国陆军夜视实验室与国防先进研究计划署（DARPA）共同发起了一项名为“高密度列阵发展”（HIDAD）的计划，旨在研制非制冷型红外焦平面器件。在该计划资助下，美国的得克萨斯仪器公司和霍尼威尔公司电光中心相继于20世纪90年代初研制成功了非制冷焦平面列阵，并投入实用。后来英国的GEC-马可尼材料技术公司以及法国、日本的一些公司也先后研制成功了非制冷焦平面列阵。目前非制冷焦平面按其工作原理又可分为两类：热释电（pyroelectric）和微测辐射计（microbolometer）型。得克萨斯仪器公司和GEC-马可尼材料技术公司早期推出的产品属于热释电非致冷焦平面，工作模式采用混成式，即探测元和读出电路分别在两个片子上。为了进一步降低成本和增加焦平面的探测率，单片集成热释电红外焦平面的开发显得优为重要。

美国的Raytheon商业电子公司率先推出了微测辐射计型集成红外焦平面所用材料为VOx和α-Si，目前这种焦平面已投入生产。最近，基于铁电薄膜的集成红外焦平面技术也取得了突破性的进展，如美国的Sandia国家实验室和Raytheon公司分别研制成功了100×100和320×240元的集成非制冷红外焦平面。可以说两种焦平面各有优缺点，微测辐射热计具有较高的响应动态范围和较好的线性响应以及较低的串音和图像，但是其单元对所施加的偏置脉冲电压精度要求较高，功耗也比较大，而且随着阵列元数增多，这一问题就显得更为突出。此外，微测辐射热计阵列较大的噪声带宽，最终抵消了部分响应增益。而对热释电焦平面阵列来说，其偏置可以认为几乎无功率耗散，只有几百赫兹的噪声带宽；热释电焦平面具有更高的调制转换函数（MTF）和更低的最小分辨温度（MRT）。

1　微测辐射热计和热敏电阻材料

测辐射热计指的是电阻计吸收红外线后温度上升，从而探测红外辐射。假设电阻测辐射热计吸收红外辐射后温度上升ΔT，引起的电阻变化为ΔR，两者成线性关系，即

$$\Delta R \propto R\Delta T \tag{15.3-1}$$

可以通过电阻的温度系数来表达上式

$$\Delta R = \alpha R\Delta T \tag{15.3-2}$$

$$\alpha = \frac{\mathrm{d}R}{R\mathrm{d}T} \tag{15.3-3}$$

式中，α为电阻温度系数（TCR）。电阻的温度系数可正可负，如金属的电阻温度系数室温是正的，电阻随温度升高而上升，而半导体室温电阻温度系数通常是负的，超导体的电阻温度系数也通常是正的。一般情况下，超导体的温度系数比半导体高一个数量级，而后者比金属高一个数量级。测辐射热计红外像素的响应率$\mathscr{R}$表示为

$$\mathscr{R} = \frac{i\alpha R\eta P_0}{G(1+\omega^2\tau^2)^{1/2}} \tag{15.3-4}$$

式中，i为偏置电流；G为热导。测辐射热计的响应率正比于电阻温度系数，而反比于热导。可见这两个参数是最重要的，热导的数值可以变化几个数量级，相比较而言，电阻的温度系数则变化不大。从这一点来看，选择热敏电阻材料是次要的因素，但我们不能因此忽略材料的重要性。表征探测器另一个重要参数是所谓噪声等效温差（英文缩写NETD）。NETD的定义是：红外焦平面列阵成像仪视场内黑体温差产生的信号与噪声相等时的温差，显然热像仪的NETD越小，说明分辨率越高。

微测辐射热计（Microbolometer）是在IC-CMOS硅片上以淀积技术，用Si_3N_4支撑有高电阻温度系数和高电阻率的热敏电阻材料VO_x或α-Si，做成微桥结构器件（单片式FPA）。接收热辐射引起温度变化而改变阻值，直流耦合无须斩波器，仅需一半导体制冷器保持其稳定的工作温度。20世纪90年代初，由Honeywell公司首先开发，研制成工作在8～14 μm的320×240 UFPA，并以此制成实用的热像系统，NETD已达到0.1 K以下，可望在近期达到0.02 K。此类FPA90年代发展神速，成为热点。与热释电UFPA比较，微测辐射热计采用硅集成工艺，制造成本低廉；有好的线性响应和高的动态范围；像元间好的绝缘而有低的串音和图像模糊；低的$1/f$噪声；以及高的帧速和潜在高灵敏度（理论NETD可达0.01 K)。其偏置功率受耗散功率限制和大的噪声带宽不足以与热释电相比。

如前面所述热敏电阻材料分为金属、半导体材料及超导材料。考虑到与硅读出电路集成的需要，热敏电阻材料都必须以薄膜形式。金属的热敏电阻材料最主要的特点是：材料非常容易得到，低$1/f$噪声，接触良好。第一个微测辐射热计列阵用的材料是镍铁合金，它的电阻温度系数TCR是$+0.0023\ K^{-1}$，探测器的NETD可达到0.25℃。

半导体热敏电阻材料内的载流子密度及载流子迁移率都随温度变化而变化，导致一个较高的负TCR，TCR往往与温度有关。对于半导体材料其载流子密度由热激发过程所决定

$$R(T) = R_0\exp\left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right) \qquad (15.3\text{-}5)$$

式中，ΔE是激活能为禁带E_g的一半，因此可以推出半导体材料的电阻温度系数

$$\alpha = \frac{dR}{RdT} = -\frac{\Delta E}{kT^2} \qquad (15.3\text{-}6)$$

对一禁带宽度E_g为0.6 eV，室温附近，从该式可以推出其电阻温度系数α为$-0.04\ K^{-1}$。因为载流子数目随ΔE升高而下降，所以电阻越高电阻温度系数也越大。然而，不幸的是高阻材料往往有高的$1/f$噪声。所以在选择半导体热敏电阻材料时，不仅要考虑材料的电阻温度系数，还要注意其$1/f$噪声水平。表15.3-1为一些材料的电阻温度系数。

表15.3-1 一些材料的电阻温度系数

热敏材料	TCR/K^{-1}	探测器的NETD
Ni-Fe	+0.002 3	0.250
Ti	+0.004 2	0.7
Pt	+0.001 8	
GaAs	-0.09	
Ni-Mn-Co-O	-0.04	

许多半导体材料可以作为热敏电阻红外焦平面列阵的材料，如Si、Ge、Si-Ge薄膜材料，Ni-Co-Mn合金材料以及GaAs材料等。然而，不同材料的优劣很难做出判断，因为有的信息资料很少，特别是$1/f$噪声数据。目前非制冷热敏电阻红外焦平面列阵技术最常用的材料是氧化钒（VO_x）和非晶硅材料（a-Si）。氧化钒（VO_x）之所以被选为做微测辐射热计的材料，是因为它的薄膜制备技术已发展得相当完善，并且它的电阻、TCR及$1/f$噪声等参数都优于金属热敏电阻材料。实际红外焦平面列阵用的VO_x材料是由几种钒的氧化物组成的多晶薄膜材料，包括VO_2、V_2O_3、V_2O_5等。纯的VO_2材料在68℃附近有一半导体-金属相变，但VO_x在室温附近没有发现相变，它的TCR可达到$-0.03\ K^{-1}$，但其上限为$-0.06\ K^{-1}$。VO_x薄膜的制备一般采用溅射法、蒸发法、金属有机气相沉积法以及溶胶-凝胶方法等。由于VO_x材料的化学计量比很难控制，并且有些热敏电阻材料的TCR比VO_x的要高，如非晶硅、钇钡铜氧半导体材料等。所以发展其他高TCR材料可以改进红外探测器性能。非晶硅的TCR高于VO_x材料（见表15.3-2），它更容易与硅读出电路系统集成，因此发展较为迅速。目前新一代非晶硅红外焦平面列阵热敏元可以做到35 μm，NETD达到0.036 K。半晶或非晶的钇钡铜氧属于半导体材料，因其具有较高的TCR也被用于制备非制冷红外焦平面列阵，并取得了一些进展。半导体钇钡铜氧材料的制备相对简单，不需要高温处理。另外也有报道利用超导的钇钡铜氧做热敏电阻材料，它的TCR更高，但同时$1/f$噪声也较高，超导钇钡铜氧的制备条件要求高，薄膜材料必须外延生长。

表15.3-2 几种半导体材料的电阻温度系数

材料	结 构	TCR	电阻
VO_x	50 nm VO_x在0.4 μm SiN_x上	2.7%	20 kΩ
YBCO	0.4 μm YBCO带0.1 μm Ti边	3.5%	360 kΩ
a-Si	0.7 μm a-Si在0.2 μm SiN_x上	3%	50 kΩ

2 热释电材料和非致冷红外探测

热释电效应（pyroelectricity），即材料温度的变化导致其束缚电荷的释放，也可以理解为极化随温度改变的现象。热释电效应作为一个物理现象已经发现几个世纪了，但只是到了20世纪60年代得到了技术上的开发才真正受到重视。在32个晶体学点群中有10个具有特殊的极性方向，这种特殊极性方向是在晶体所属点群的任何操作下都保持不动的方向。因此这10个点群被称为极性点群（polar point group），它们分别表示为（国际符号）：三斜（1）、单斜（2，m）、正交（2 mm）、四方（4，4 mm）、三方（3，3 m）、六方（6，6 mm）。所属极性点群的晶体材料具有热释电特性（pyroelectricity）。

最大的热释电效应发现于一类称作铁电材料的热释电材料中，在铁电材料中极化的方向可以随外加电场的翻转而翻转。在铁电材料中极性的低对称的热释电相可以通过可逆的结构转变形成更高对称的非极性相，结构转变点温度通常称作居里温度（T_c），而更高对称的非极性相称作顺电相。顺电相中没有自发极化，因此铁电材料到T_c附近往往呈现很高的热释电系数。有时利用铁电材料的这个特点来研制高性能的非制冷红外探测器。

2.1 热释电探测器工作原理

2.1.1 热释电响应与噪声

材料的热释电效应可以定量地通过一个矢量$\boldsymbol{p}$，即热释电系数来描述，而热释电系数与极化随温度的变化率的关系是

$$\Delta P_s = p\Delta T \qquad (15.3\text{-}7)$$

前面提到热释电效应表现为材料表面束缚电荷随温度的变化。现在我们假设一个金属/热释电材料的电容器，并且热释电系数p的分量p'垂直于电极表面，那么电容器接受辐射温度变化所导致的束缚电荷变化量可以外接电路检测电流给出，即

$$i_p = Ap'\mathrm{d}T/\mathrm{d}t \qquad (15.3\text{-}8)$$

式中，i_p称为热释电电流，一般情况下热释电系数垂直于电极表面，从而$p' = p$。

一个典型的热释电红外探测器（见图15.3-1），一个调制的能量$W(t)$（$W(t) = W_0e^{i\omega t}$）辐射到热敏元表面，假设辐



射率为 η，热敏元热容为 H，向周围的热导为 G_T。环境与热敏元之间的温差 θ 通过下面的方程描述，

$$\eta W(t) = H\frac{d\theta}{dt} + G_T\theta \qquad (15.3\text{-}9)$$

其解为

$$\theta = \frac{\eta W_0}{G_T + i\omega H}e^{i\omega t} \qquad (15.3\text{-}10)$$

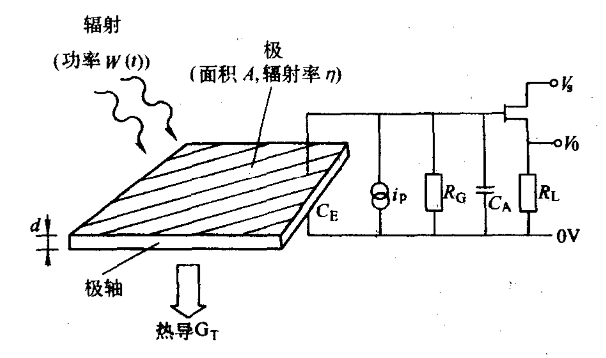


图 15.3-1　热释电探测器的示意图

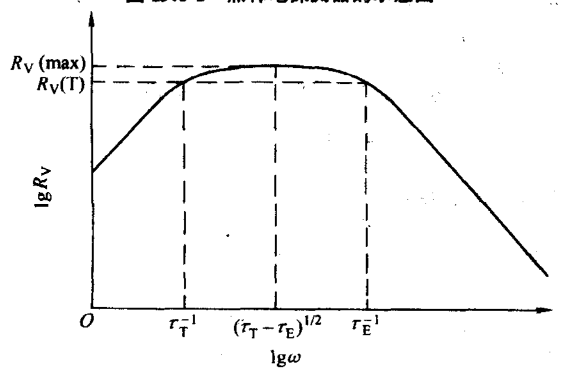


图 15.3-2　电压响应率随频率的变化

可以得到单位辐射能的热释电电流 i_p 即电流响应 R_i 为

$$R_i = \frac{i_p}{W_0} = \frac{\eta p' A\omega}{G_T(1 + \omega^2\tau_T^2)^{1/2}} \qquad (15.3\text{-}11)$$

热释电时间常数 $\tau_T = \frac{H}{G_T}$，电学时间常数 $\tau_E = R_G(C_E + C_A)$。式中，R_G 是放大器门电阻；C_E 是热敏元电容；C_A 是放大器电容。在低频时（即 $\omega \ll \tau_T^{-1}$）电流响应正比于 ω；高频时（即 $\omega \gg \tau_T^{-1}$）电流响应为

$$R_i = \frac{\eta p' A}{H} = \frac{\eta p'}{c' d} \qquad (15.3\text{-}12)$$

式中，c' 为比热容。探测单元的电压响应可以通过热释电电流及导纳（Y）推出，热释电探测单元的 AC 电导复合下面的关系

$$Y = R_G^{-1} + i\omega C \qquad (15.3\text{-}13)$$

式中，$C = C_E + C_A$。热释电响应电压通过放大器给出

$$R_V = \frac{i_p}{YW_0} = \frac{R_G \eta p' A\omega}{G_T(1 + \omega^2\tau_T^2)^{1/2}(1 + \omega^2\tau_E^2)^{1/2}} \qquad (15.3\text{-}14)$$

低频时电压响应正比于频率，R_V 在 $\omega = (\omega_T\tau_E)^{-1/2}$ 最大，即

$$R_V(\max) = \eta p' A\frac{R_G}{G_T}\frac{1}{(\tau_E + \tau_T)} \qquad (15.3\text{-}15)$$

从上式知道提高响应率可以通过两种方式获得：一是减少热敏元的热容；另一个是降低热导。两个时间常数之间频率响应可以是平的（见图 15.3-2）。

电压响应在高频（$\omega \gg \tau_E^{-1}$；$\omega \gg \tau_T^{-1}$）的依赖关系是

$$R_V = \frac{\eta p'}{c' d(C_E + C_A)\omega} \qquad (15.3\text{-}16)$$

如果热敏元电容远大于放大器电容，就简化为

$$R_V = \frac{\eta p'}{c'\varepsilon_0\varepsilon A\omega} \qquad (15.3\text{-}17)$$

ε_0 是真空电容率；ε 是热释电材料的相对介电常数，我们为表征热释电材料参量，引入电压响应优值

$$F_V = \frac{p'}{c'\varepsilon\varepsilon_0} \qquad (15.3\text{-}18)$$

我们可以通过电压响应优值对不同热释电材料进行比较，以预测它们用于探测器所具有的潜在性能。另一种情况就是放大器电容远大于热敏元电容，那么上式就简化为

$$F_i = \frac{p'}{c'} \qquad (15.3\text{-}19)$$

F_i 即所谓电流响应优值。可见，选择合适的热释电材料要从放大器和探测单元的面积两个方面考虑。

热释电探测器的噪声有多种，如温度噪声（辐射噪声）、放大器噪声、Johnson 噪声、压电噪声等，只介绍与热释电材料相关的上述后两种。热释电材料对 Johnson 噪声的贡献来源于材料的介电损耗，因此也称作介电噪声。在较高频率时介电噪声是探测器噪声的重要来源，降低介电噪声的直接方式是减少热释电材料的介电损耗。压电噪声顾名思义来源于热释电材料的压电特性，因为热释电材料都具有压电特性，而后者可与热应力相互耦合，从而产生噪声。科研工作者通过设计灵巧的探测器结构来消除压电噪声，如通过将两热敏元进行串连形成补偿结构以消除压电噪声。探测器的灵敏度一般用噪声等效功率 NEP 来表示，它是一个产生总噪声电压方均根值的信号所需要的辐射功率。而探测器的比探测率 D^* 定义为

$$D^* = \frac{A^{1/2}}{NEP} \qquad (15.3\text{-}20)$$

A 为探测器有效面积。当噪声主要来源于热敏元的介电损耗时（即 Johnson 噪声起主导作用时），探测器的响应优值为

$$F_d = \frac{p}{c'(\varepsilon\tan\delta)^{1/2}} \qquad (15.3\text{-}21)$$

F_d 称为探测优值，是表征热释电材料与探测器的重要参数之一。

2.1.2　热释电探测器的工作模式

热释电探测器的一个探测单元往往就是简单的平行板电容器。目前共有三种工作模式的热释电探测器：本征热释电型（intrinsic pyroelectric mode）、诱导热释电型（induced pyroelectric mode）和脉冲热释电型（pulsed pyroelectric mode）。本征模式中，热释电材料经过极化处理，去掉外加电场后仍具有极化和热释电效应。诱导模式中，一个直流偏压始终加在探测器热敏元上，除了自发极化外，又诱导一个极化。脉冲模式则始终加一个调制的电场。前两种模式本质上属于交流耦合方式，系统执行简单，但需要斩波器调制。脉冲模式探测器属于直流耦合方式，不需要斩波器；缺点如热敏电阻探测器。下面就介绍这三种工作模式的热释电探测器。

刚刚制备的铁电材料由许多铁电畴（ferroelectric domain）组成，每个畴内具有相同的极化方向。但由于畴的相互作用，宏观上没有剩余极化，也就没有热释电效应。通过给材料加一个大于它的矫顽场的电场，可以得到一个净的极化，去掉外加电场后仍有极化，这就是极化处理。经过极化处理的热释电材料具有热释电效应。这种工作模式不需要外加电场，如果在满足电学时间常数的要求前提下，材料的电导不是关键的问题之一。但是要求材料的居里温度足够高，这样才能保证材料的响应稳定，像富 Ti 的 PZT 材料可以满足这种探测器。

在诱导型热释电探测器中，热释电材料的本征热释电效应通过外加电场得到加强。外加电场可以增加电位移，因此可以增加电压响应。对于二级相变铁电材料来说，外加电场

会降低电流响应；而对于一级相变铁电材料，可以增加也可以降低电流响应，这取决于工作温度和外加电场大小。对于接近居里点温度工作的热释电材料来说，外加电场的存在消除了退极化，可以通过对外加电场和温度的控制来优化热释电材料的性质，这对于一级铁电材料尤为重要。然而，一个外加电场就意味着产生漏电流，尽管它比较小（一般小于 10^{-22} m），但相对于其他噪声已经显得很大了。并且对于大面积列阵的每个灵敏元来说，由此引起的漏电流不均匀，幸好这种漏电流是个不变量（探测器的信号属于交流信号）。这种模式最大的好处就是可以在热释电材料的居里点温度附近工作，同时对材料的要求也可以降低，如材料择优取向。由于响应是温度的函数，一般在相变点附近有个峰值，因此需要对工作温度进行控制。但是在实际探测器中，这种温度稳定的控制不是太严格。适合诱导热释电型的材料有 BST、PST 等，它们的居里点在室温附近。

脉冲热释电模式是利用铁电材料总的极化随温度变化的特性，其工作原理是在给定的温度下加一个电场产生一个既是电场又是温度函数的极化。假设 D 是电位移，电容器电荷量 $Q=DA_d$，A_d 是平行板电容器面积。电场翻转使原来的极化变成一个大小相等符号相反的极化，于是释放电荷量为 $2DA_d$。由于电位移也是温度函数，所以所释放的电荷及其随温度的改变量正比于热释电系数。结果可使得诱导型热释电探测器的响应率增加一倍，当然相应的 Johnson 噪声也有所增加，但仅仅增加 $\sqrt{2}$ 倍。不过这种模式的热释电探测器在实际应用上没有实现。

2.2 热释电材料

前面提到，铁电材料具有最好的热释电响应优值，所以本书所描述的热释电材料主要是铁电材料。铁电材料种类繁多，就存在形式而言包括单晶、多晶、陶瓷等，我们按照非制冷红外探测器类型所需来划分铁电材料。非制冷红外探测器主要有单元探测器和大面积红外焦平面列阵，其中焦平面又有混成式和单片集成式列阵，它们对材料的要求也不尽相同，我们将铁电材料分为单晶、陶瓷、薄膜材料和有机聚合物材料。

2.2.1 单晶材料

铁电单晶材料主要有两类有机和无机单晶两类。有机单晶材料主要是硫酸三甘氨酸［$(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4$，简称 TGS］及其改进衍生材料，无机单晶材料包括铌酸锶钡、钽酸锂、锗酸铅等。铁电单晶材料主要制备单元探测器材料。

TGS 单晶采用水溶液方法生长它的居里点 $T_c=49$℃。居里点以上属于中心对称（2/m），居里点以下是极性非中心对称（2），极轴沿单斜 b 轴。室温晶格常数为 $a=0.492$ nm，$b=1.264$ nm，$c=0.573$ nm，$\beta=110.38°$。TGS 系列热释电材料除 TGS 之外，还包括硒酸三甘肽［$(CH_2NH_2COOH)_3 \cdot H_2SeO_4$，简写为 TGSe］和氟铍酸三甘肽［$(CH_2NH_2COON)_3 \cdot H_2BeF_4$，简写为 TGFB］，以及这类晶体经过掺杂的改性材料。纯 TGS 晶体制成的热释电探测器在使用过程中会产生退极化现象。原来的单畴晶体会产生反向的电畴变成多畴晶体，使极化强度减小。常用的解决退极化问题的办法时在 TGS 晶体生长过程中，掺入少量的左旋 α 丙氨酸（L-α 丙氨酸）或右旋 α 丙氨酸（D-α 丙氨酸），使晶体中产生内偏电场，锁定极化。根据文献报道，左旋丙氨酸和右旋丙氨酸分别掺入 TGS 晶体的不同区域，会形成大面积的单畴区，而且正向畴和反向畴的畴壁界线是很有规律的直线，这种晶体仍可用来制作热释电探测器。TGS 和 DTGS（氘化的 TGS）具有很高的电压响应优值 F_v，它们大量用于高性能的单元热释电探测器，并且也是热释电摄像管靶的优选材料，而且 DTGS 可以将居里温度提高到 62℃，从而改善了纯 TGS 居里温度较低的缺点。不过，由于 TGS 和 DTGS 的介电损耗较大，故探测率优值不很高。近年来出现了两种优秀的改性材料，即 ATGSAs（掺丙氨酸并以砷酸根取代部分硫酸根的 TGS）和 ATGSP（掺丙氨酸并以磷酸根取代部分硫酸根的 TGS）。与纯的 TGS 相比，它们的热释电系数增高、介电常数降低、介电损耗减小。此外，在 TGS 晶体中掺入有机分子或其他金属，如铂，也能使晶体的热释电性能有所改善，而用 X 射线照射纯 TGS 晶体，可使晶体产生内偏场，以防止在使用过程中的退极化。TGS 系列材料的缺点是易水解，需要密封，而且加工不方便。表 15.3-3 为 TGS 系列单晶材料的热释电参数。

表 15.3-3 TGS 系列单晶材料的热释电参数

材料（测试温度℃）	p /10^{-4}C·m^{-2}K^{-1}	ε（1 kHz）	$\tan\delta$（1 kHz）	c' /10^6J·m^{-3}·K^{-1}	F_v /m^2·C^{-1}	F_d /10^{-5}Pa$^{-1/2}$
TGS（35）	5.5	55	0.025	2.6	0.43	6.1
DTGS（40）	5.5	43	0.020	2.4	0.60	8.3
ATGSAs（25）	7.0	32	0.01		0.99	16.6
ATGSP（25）	6.2	31	0.01		0.98	16.8

无机铁电单晶材料主要介绍铌酸锶钡、钽酸锂系列和锗酸铅。铌酸锶钡（$Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$，简称 SBN）是铌酸锶和铌酸钡的固溶体。晶体在 $0.25 \leqslant x \leqslant 0.75$ 范围内是四方钨青铜矿结构，属于 4 mm 点群。SBN 有相当好的热释电性能，常用于制作探测快速变化激光的传感器。SBN 晶体的一个特点是锶和钡原子的比例可以在一定范围内变化。表 15.3-4 给出了不同锶和钡比例的 SBN 晶体的居里温度以及室温下的热释电系数和介电常数。

在生长 SBN 晶体时掺入适量的稀土元素可以改善单晶的热释电性能。例如，在 $x=0.5$ 的单晶中掺入 1%（摩尔比）的氧化镧（La_2O_3）或氧化钕（Nd_2O_3）可以提高晶体的热释电系数。掺入同量钐（Sm）、钆（Gd）或镥（Lu）对热释电性能的影响较小。掺入镧的 SBN-50 晶体的生长温度比纯晶体的低。晶体经退火后可以得到较低的介电损耗，所以掺镧的 SBN-50 晶体适用于制作小面积和多元阵列热释电探测器。表 15.3-5 给出了经掺杂改性的 SBN 晶体的热释电性能参数。

表 15.3-4 SBN 的居里温度 T_c 和热释电系数 P'（300 K）

晶体组分 $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$	T_c /℃	ε_r	p' /10^{-6}C·cm^{-2}·K^{-1}
$x=0.25$	40	3 400	0.31
$x=0.33$	60		0.11
$x=0.42$	78	1 600	0.07
$x=0.52$	105	450	0.02



表 15.3-5　掺杂的 SBN 单晶的热释电性能

材料	$p/10^{-6}C\cdot cm^{-2}\cdot K^{-1}$	ε (1.6 kHz 时)	$c/J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$	$\rho/g\cdot cm^{-3}$	T_c/℃
La:SBN	0.117	1 630	0.49	5.328	62
Nd:SBN	0.118	1 660	0.50	5.326	68
Sm:SBN	0.092	1 050	0.45	5.323	89
Gd:SBN	0.083	854	0.44	5.328	92
Lu:SBN	0.053	448	0.46	5.327	117
SBN-50	0.06	400	0.44	5.323	121
SBN-33	0.11	1800	~0.4	5.2	62

钽酸锂和铌酸锂（$LiNbO_3$）属于同类晶体结构的铁电晶体。铌酸锂的热释电系数曾经是所有已知的铁电晶体中最大的，但它的介电常数也很大，所以其响应优值并不大。在热释电探测器中常用的是钽酸锂，钽酸锂（$LiTaO_3$）晶体在居里温度以下属于三方晶系。虽然它的热释电系数和电压响应优值 F_v 较低，但因其介电损耗很小，故探测优值 F_d 相当高。此外，钽酸锂内偏场的存在有利于在较高的环境温度下使用，因而这种材料很稳定，广泛应用于单元热释电探测器。因其介电常数低，所以不适合于探测器阵列中的小面积探测器。

锗酸铅（Pb_5GeO_{11}）属于六方结构，居里点为 178℃。锗酸铅单晶材料首先由 Houlton 等人制备，通过 Ba 取代 Pb 或者由 Si 取代 Ge 可以降低材料的居里点温度。锗酸铅及其衍生晶体的热释电参数见表 15.3-6。可以看出锗酸铅的 F_v 和 F_D 与钽酸锂相近。掺杂 Ba 可以改变热释电系数和介电性质。

表 15.3-6　几种无机单晶材料的热释电参数

材料	T_c/℃	p' $/10^{-4}C\cdot m^{-2}\cdot K^{-1}$	ε	tanδ	c' $/10^6J\cdot m^{-3}\cdot K^{-1}$	F_v $/m^2\cdot C^{-1}$	F_d $/10^{-5}Pa^{-1/2}$
$LiTaO_3$	665	2.3	47	10^{-4}到 5×10^{-3}	3.2	0.17	35.2
PGO	178	1.1	40	5×10^{-4}	2.0	0.16	13.1
PGO:Ba3	70	3.2	81	1×10^{-3}	2.0	0.22	8.4

2.2.2　铁电陶瓷材料

由于单晶材料不易减薄和加工，所以难以在大面积红外焦平面列阵技术上发挥优势。而铁电陶瓷材料比单晶具有一系列优点，如易于制成大面积的材料，且成本低，力学性能和化学性能稳定，而且便于加工，居里温度高，因此在通常条件下没有退极化的问题。此外，在陶瓷中可进行多种多样的掺杂和取代，从而在相当大的范围内可调节其性能，如热释电系数、介电常数和介电损耗。因此在研制大面积红外焦平面列阵（混成式）方面，采用的材料多为性能优良的铁电陶瓷材料。目前用于制备焦平面列阵的铁电陶瓷材料主要有锆钛酸铅、钛酸锶钡、钪钽酸铅等。

锆钛酸铅（$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$，简写为 PZT）是由钛酸铅和锆酸铅组成的固溶体。锆酸铅是反铁电性的，但与钛酸铅形成固溶体后会呈现铁电性，锆钛酸铅相图见图 15.3-3。PZT 相图首先由 Jaffe 等人给出，后来 Noheda 等发现在 MPB（Morphotropic Phase Boundary）附近有一新的物相，即所谓的单斜相，并将 MPB 附近的 PZT 所具有的各种优异特性归结于该物相。单考虑综合因素，热释电特性最好的不一定出现在 MPB 附近。在 PZT 陶瓷材料中，锆和钛的比例不同使材料的热释电性能有所不同。适用于制作热释电探测器的材料一般采用 Zr/Ti 的比例为 65/35 的陶瓷。掺镧的锆钛酸铅陶瓷的热释电性能更好。Whatmore 等曾系统研究了 $PbZrO_3$-$PbTiO_3$-$PbFe_{1/2}Nb_{1/3}O_3$ 固溶体材料的热释电特性，发现通过优化材料可以得到热释电性能优良的陶瓷材料。经过进一步研究，它们还发现掺入少量的 UO_3 能够降低材料的介电常数和介电损耗，而直流电阻却保持不变，这为优化和简化探测器结构有重要影响。

另外研究人员还研究了钛酸铅及其改进陶瓷材料的热释电特性。我们知道，纯的钛酸铅的剩余极化强度非常大，这意味着应变也很大，因此导致其在室温下不稳定，所以使得制备纯的钛酸铅陶瓷不太实际。然而通过元素的掺杂可以改进钛酸铅陶瓷的力学性能，从而得到性能优良的热释电陶瓷材料。多种元素已被掺入钛酸铅中，如锰、稀土元素、钙及化合物$Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$ 等。掺杂$Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$ 的钛酸铅陶瓷$[(Pb_{1-x}Ca_x)(Co_{1/2}W_{1/2})yTi_{1-y}O_3$ 已经被系统地研究了热释电特性，其中具有 $x=0.24$，$y=0.04$ 组分材料热释电系数可与改进的锆钛酸铅相比，但具有更低的介电常数，因此有较高的电压响应优值。

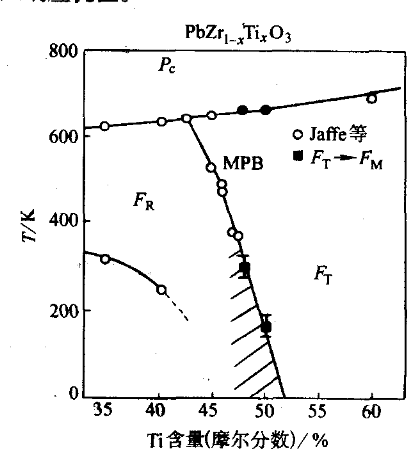


图 15.3-3　锆钛酸铅（$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$）固熔体的相图

另外一类重要的热释电陶瓷材料是钛酸锶钡（$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$，简称 BST)。同 PZT 类似，可以通过调节 Ba:Sr 比例来调整陶瓷材料的热释电性能参数。其他如钪钽酸铅($PbSc_{1-x}Ta_xO_3$，简称 PST)、铌镁酸铅-钛酸铅（$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-$PbTiO_3$，简称 PMNT）陶瓷材料因具有较高的热释电系数和介电常数而倍受关注，它们用于大面积焦平面列阵更具优势。

2.2.3　聚合物铁电材料

聚偏氟乙烯（简称 PVDF）自 20 世纪 70 年代发现具有铁电特性以来引起了人们的极大兴趣和关注。PVDF 分子是由“—CH_2—CF_2—”为重复单元构成的链状聚合物$(CH_2CF_2)_n$，其中 n 通常大于 10 000。研究表明，PVDF 有四种常见的晶相，即 α、β、γ 和 δ 相。其中 α 相没有极性，γ 和 δ 相极性也较弱，只有 β 相具有最强的极性。PVDF 的物相可以通过制备处理过程进行控制。从熔体慢慢冷却或从丙酮溶液中提取出来，得到的通常是非极性的 α 相，PVDF 分子呈反-偏转-反-偏转构型（trans-gauche-trans-gauche configuration），

表 15.3-7 几种陶瓷材料和聚偏氟乙烯的热释电性能参数

材料	$p'/10^{-4}C\cdot m^{-2}\cdot K^{-1}$	ε	tanδ	$c'/10^6J\cdot m^{-3}\cdot K^{-1}$	$F_v/m^2\cdot C^{-1}$	$F_d/10^{-5}Pa^{-1/2}$
PLZT	7.6	1 000	0.008 8	2.57	0.03	3.35
PZFNTU	3.8	290	2.7×10^{-3}	2.5	0.06	5.8
PCWT-4/24	3.8	220	0.011	2.5	0.08	3.3
$Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO_3$	35	500 0	0.01	2.55	0.031	6.52
PST	50	8 000	0.01	2.7	0.026	6.96
PMNT	12.8	550	0.005	2.5	0.11	10.2
PVDF	0.27	12	0.015	2.43	0.1	0.88

对外不显极性。如果将α相的PVDF进行拉伸或进行极化处理可以得到极性的β相，这时分子呈全反式构型（all trans configuration）。PVDF的热释电和其他参数见表15.3-7。从表中可以看到PVDF的热释电系数较小，尽管具有较小的介电常数，其响应优值仍比TGS系列小得多。PVDF作为一个典型的铁电体即使升温到熔点（180℃）以上没有发现居里点，但是极化特性在超过80℃时就开始退化。PVDF最大的优势就是成本低，易制备，加工过程简单，因此对于红外探测器件来说还是具有相当大的潜在的应用前景的。另外，偏氟乙烯与三氟乙烯的共聚物［简称P（VDF-TrFE）］也引起了人们的关注，这种聚合物更容易制备与加工，可以用简单的旋转镀膜方式得到，并且它比PVDF具有更高的热释电系数。PVDF还可以作为非挥发存储器的材料，同样具有很好的应用加之。Bune与Ducharme等通过Langmuir-Blodgett单分子层法（即LB法）制备了高结晶性的P（VDF-TrFE）薄膜材料，发现了所谓二维铁电特性。当然目前PVDF材料还存在一些问题，相信随着研究的不断深入PVDF材料可能会给铁电体研究领域带来更多的惊奇。

除了上述铁电材料，铁电薄膜材料由于在集成器件中潜在的应用而倍受关注，接下来我们将阐述铁电薄膜在红外探测器方面的应用。

2.3 铁电薄膜材料及其在红外探测器中的应用

2.3.1 铁电薄膜红外探测器

目前铁电红外焦平面列阵普遍使用铁电陶瓷材料，采用混成式结构，也就是其探测功能部分与信号读出部分分别在两个半导体片子上。这种红外探测器虽然性能优良，但同时有一些难以克服的弱点，如铁电陶瓷片的均匀性较难控制，且其中需要加工到10 μm厚度左右才满足探测列阵的要求，工艺复杂，带来许多不便。因此，人们设想如果将铁电材料直接沉积到半导体片上，使探测系统与读出放大系统位于同一个片子上，不仅能进一步降低成本，减少体积和重量，更重要的是，能改善探测列阵的性能，提高分辨率。于是，所谓“集成铁电红外探测列阵器件”的新型探测器模式便出现了。这种集成铁电探测列阵使用铁电薄膜作为探测单元的载体，可在薄膜上制得更大数目的探测单元。目前，美国、欧洲、日本等几家公司正积极研制这种集成铁电探测列阵。美国的雷松（Raytheon）公司（由TI和Honeywell公司各一部分组成）就把集成热释电红外焦平面列阵作为发展的战略目标之一，并于2001年研制成功了324×240元集成热释电红外焦平面列阵，其探测率可达10^8 cm·$Hz^{1/2}$·W，并实现了室温成像，这是室温型红外器件发展过程的一次大的飞跃。红外探测器件从制冷型到非制冷型混成式，经历了质的飞跃，再到单片集成式，将引起新的革命，所以有人说红外探测器件的范式（paradigm）正发生着深刻的变化。

近年来微电子机械系统（简称MEMS）技术的发展为集成单片式热释电红外焦平面提供了技术平台，考虑到大面积焦平面列阵以及与硅读出电路系统相兼容的需要，同时对铁电薄膜提出了严格的要求。铁电薄膜材料除了要求具有优良的热释电特性外，必须有足够大的面积，均匀性好，还有一点非常重要的是薄膜生长温度要低于读出电路的承受温度下限。自20世纪60年代末以来，多种铁电薄膜生长手段得到了发展，如射频磁控溅射法（sputtering）、脉冲激光沉积法（PLD）、金属有机气相沉积法（MOCVD）、溶胶-凝胶法（sol-gel）以及最近报道的分子束外延法（MBE）。每种薄膜生长手段各有优缺点，如采用MBE和MOCVD法可以制备外延单晶薄膜材料，且薄膜生长温度较低，但是前者设备昂贵，后者反应过程难以控制，原料也难得到。PLD和磁控溅射方法设备相对简单，但所生长的薄膜材料往往需要进一步高温退火才能晶化良好。sol-gel法是一种非常简单的薄膜生长方法，能够低温生长大面积均匀薄膜材料，因此为广大研究工作者所青睐。Raytheon公司所研制的铁电薄膜红外焦平面列阵所用的掺镧的钛酸铅薄膜就是采用sol-gel方法。但是sol-gel方法难以得到高质量的外延薄膜材料。从长远角度看，MBE法在克服目前所存在的一些技术问题后，将是最具有竞争力的薄膜生长手段。

2.3.2 铁电薄膜的热释电特性

人们已制备了PZT、PT、PLT、PLZT、BST和PST等多种铁电薄膜材料，并对它们的热释电特性进行了系统的研究。由于薄膜制备工艺不同，测试手段也不尽相同，所以关于铁电薄膜热释电特性参数的报道往往有一定的出入。下面主要介绍一些铁电薄膜材料的主要热释电和介电参数。

PZT和掺杂的PT薄膜是研究最广泛的热释电材料，世界上有多个研究小组致力于这方面的研究。PZT薄膜研究的尤为丰富，其特点是较容易地调节各种参数，如富Zr的97/3、95/5和93/7组分的热释电系数峰值分别位于38℃、66℃和82℃，这些温度值对应于该组分的$F_{R(LT)}-F_{R(HT)}$相变温度。Sakashita等人在Pt（100）/MgO（100）衬底上制备了高度（001）取向的PZT薄膜（$0.48<x<0.52$），热释电系数在极化前后分别为（2～3）$\times10^{-8}$C/（$m^2\cdot K^1$）和（6～10）$\times10^{-8}$C/（$m^2\cdot K$）。Yang等人研究了不同厚度的PZT-70薄膜的热释电特性发现厚度为1 000 nm的薄膜材料具有最大的热释电系数。Chen等人采用PLD技术，在$LaAlO_3$衬底上生长200 nm厚度的$YBa_2Cu_3O_{7-x}$作为下电极，在其上面生长500 nm厚的Mn、Sb共掺杂的PZT薄膜其热释电系数为0.127×10^{-6} $C\cdot m^{-2}\cdot K^{-1}$。IiJima et al采用磁控溅射技术，在长有Pt（100）的MgO衬底上制备不同La含量的$Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$薄膜，并研究了材料的热释电和介电性质，结果列于表15.3-8。

BST和PST薄膜也是研究较为活跃的热释电薄膜，这两种薄膜材料具有较高的热释电系数，居里点在室温附近，同时介电常数也较高，因此常常用于介电热辐射测量计（di-electric bolometer）型室温红外探测器的研制。PST（$PbSc_{1/2}$

$Ta_{1/2}O_3$）的室温介电常数达 4 500，热释电系数可达 9×10^4 C/（m^2·K)，介电损耗为 0.003。有文献报道采用溅射方法在 Pt 衬底上生长的 BST-34 薄膜，其热释电系数达到 0.24×10^{-6} C/（m^2·K)。此外，一些研究人员还从理论上对 BST 薄膜的热释电特性进行计算，如 Ban 和 Sharma 等人计算了热应力和晶格失配对 BST-40 薄膜热释电性能的影响，结果表明，BST-40 薄膜的热释电系数可达 0.7×10^{-6} C·m^{-2}·K^1。Mohammed 和 Cao 的工作组分别计算了 Ba/Sr 比例呈梯度变化的 BST 薄膜的热释电系数。有文献报道采用非对称电极得到的 PZT 薄膜材料热释电系数达到 0.288×10^{-6} C/（m^2·K)，比采用对称电极相同组分薄膜的热释电系数［0.02×10^{-6} C/（m^2·K)］高出一个数量级。最近关于铁电薄膜应力研究取得了突破性的进展，研究人员通过对薄膜应力的控制（即所谓应力工程）研制成功了室温下具有铁电特性的 $SrTiO_3$ 薄膜。通过应力工程，还可以将 $BaTiO_3$ 薄膜的 T_c 和剩余极化强度分别提高 500℃和 250%（相对于单晶材料)。笔者认为铁电薄膜电容器的热释电特性与界面、应力等密切相关，通过合理的设计与控制可以制备出热释电性能优异的结构。

表 15.3-8　部分铁电薄膜的热释电和介电性质

材料	T_c/℃	ε	tanδ	制备方法	p'/ 10^{-4}C·m^{-2}·K^{-1}	F_v /m^2·C^{-1}	F_d /$10^{-5}Pa^{-1/2}$
PL08T		730	0.06	Sol-gel	1.4		0.25
PZT15/85		210	0.015	Sol-gel	2.2		1.4
PZT20/80		260	0.011	Sol-gel	1.8		1.3
PZT25/75		350	0.008	sputtered	2.2		1.7
PZT30/70		380	0.008	Sol-gel	3		2.1
PMSZT		100	0.01	Laser ablation	4.5		5
PZT30/70		375	0.016 1	Sol-gel	2.11	1.07	
PM01ZT30/70		260	0.006	Sol-gel	3.0		3.0
PM03ZT30/70		238	0.033	Sol-gel	2.4		1.07
PZFNT	260	1 400	0.04		1.2		2.2
PET/PZFNT	310	520	0.029		6.2		21.5
PEZT35	390	640	0.02	Sol-gel	3.59		13.5
PEZT52	375	1 010	0.05	Sol-gel	3.24		6.1
BST	25	1 000	0.02	Sol-gel	4.1		
PZT40/60	350	650	0.02	Sol-gel	1.5		3.6
PMNT	−10	920	0.01	Sol-gel	2.1		4.3

2.3.3　铁电薄膜红外探测器的研制

下面介绍红外物理国家重点实验室褚君浩研究组对铁电薄膜的制备与物理性质以及铁电薄膜红外探测器研究取得的部分结果。

（1）铁电薄膜的制备及光电特性

采用磁控溅射、sol-gel 方法制备了 PZT、BST、BLT 等铁电薄膜材料，衬底主要是 Si 基单晶材料，电极材料包括 Pt、钙钛矿结构导电氧化物材料如 $LaNiO_3$、$La_{1-x}SrxCoO_3$ 等。该组通过对薄膜生长过程以及薄膜结构和性能的研究，实现薄膜控制生长，并建立薄膜微结构与性能之间的关系，为铁电薄膜红外焦平面列阵的研究提供了材料基础。

采用 sol-gel 方法，在 Si-Pt 衬底上制备了 $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ 薄膜材料，研究了薄膜的结构和电学性质。理论分析发现可通过抑制均匀成核、同质外延生长来控制铁电薄膜的晶粒尺寸、形貌等微结构。实验上通过降低溶胶-凝胶工艺中单一退火层厚度，实现了钛酸锶钡铁电薄膜的异质成核、同质外延生长，从而生长了大尺寸柱状晶粒的铁电薄膜。采用该工艺制备的钛酸锶钡薄膜具有良好的铁电、介电、热释电等性质，室温下，样品介电常数大于 500（1 kHz)，介电损耗小于 0.02，热释电系数达到 4.13×10^{-4} C/（m^2·K)（16℃)，相当于目前热释电探测器中常用的 $LiTaO_3$ 单晶的 2 倍（分别见图 15.3-4～图 15.3-7)。该组的研究工作表明钛酸锶钡铁电薄膜也适合研制非制冷铁电薄膜红外焦平面列阵探测器。MRS Bulletin 2000 年 25 卷第 12 期，以《单层厚度对溶胶-凝胶法制备 $BaxSr_{1-x}TiO_3$ 薄膜性质的影响》为题，著文报道了褚君浩课题组的研究成果。主要结果被收入 Academic Press 出版的《Thin Films Handbook》。

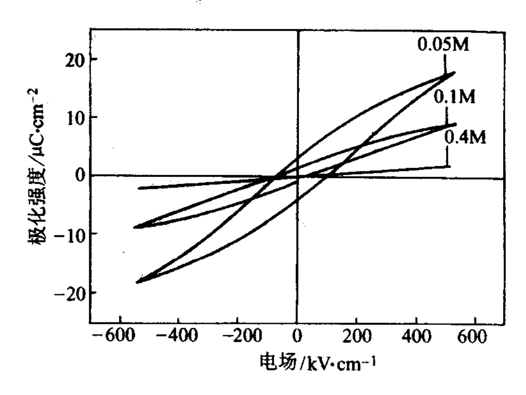


图 15.3-4　不同前驱体浓度得到的 BST 薄膜的电滞回线

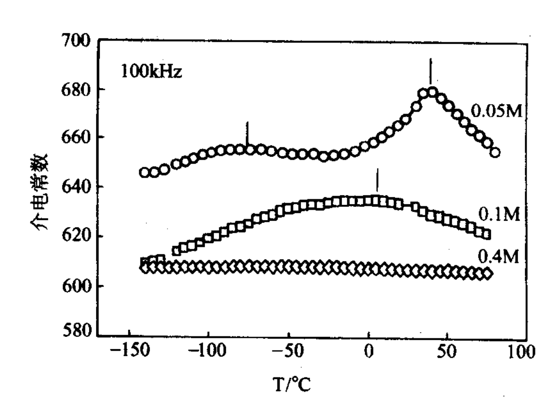


图 15.3-5　不同前驱体浓度得到的 BST 薄膜的介电温谱

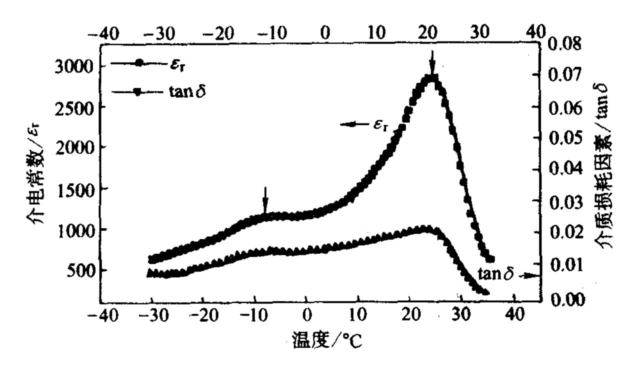


图 15.3-6　BST 薄膜的介电温谱

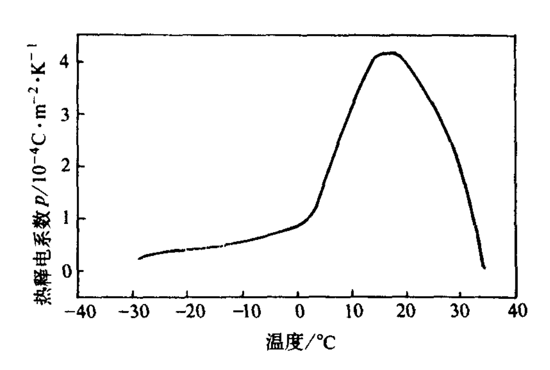


图 15.3-7　BST 薄膜的热释电系数

采用化学溶液方法直接在铂化硅和单晶硅衬底上实现了高度（100）择优取向的金属性镍酸镧薄膜。美国 Advanced Coatings and Surface Technology 新闻周刊 2001 年 1 月 26 日报道了该组的研究工作。采用择优取向镍酸镧缓冲层技术，在硅和铂化硅两种衬底上也实现了高度（100）择优取向的钛锆酸铅和钛酸锶钡铁电薄膜的生长（见图 15.3-8）。该组探索了以硝酸锆代替锆的醇盐为原料的溶胶-凝胶工艺，对传统的溶胶-凝胶法制备钛锆酸铅（PZT）铁电薄膜的工艺做了改进，获得了稳定的 PZT 铁电薄膜的制备工艺技术路线。采用醋酸-水为溶剂代替致癌性溶剂，成功地合成出了可稳定存放 6 个月以上的 PZT、PT、PLT、PCT、BST 等前驱体溶液。采用改进的溶胶-凝胶法已在单晶硅和铂化硅衬底上已成功制备了各种组分的 PZT 等铁电薄膜。研究不同厚度的 PZT 薄膜的热释电特性，发现薄膜的热释电系数随厚度的增加而增加，到了 400 nm 后不再增加（见图 15.3-9）。

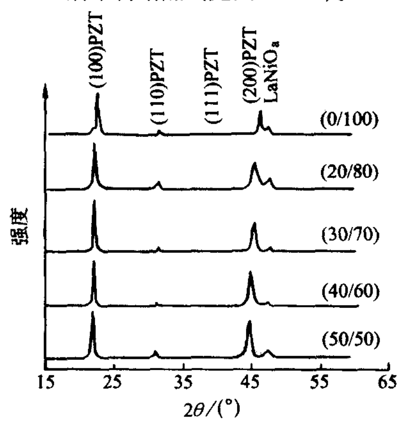


图 15.3-8　LNO 上生长的 PZT 薄膜

该组采用实验室自行研制的红外椭圆偏振光谱仪，系统地研究了钛锆酸铅、钛酸锶钡和钛酸铋铁电薄膜和金属性镍酸镧薄膜的红外光学常数，填补了铁电薄膜材料光学常数研究的空白。也为设计合适的灵敏元结构以提高红外辐射的光热转化效率奠定了基础。部分薄膜材料的红外光学数据参数被英国国家物理实验室写入科学手册（见图 15.3-10 和图 15.3-11）。

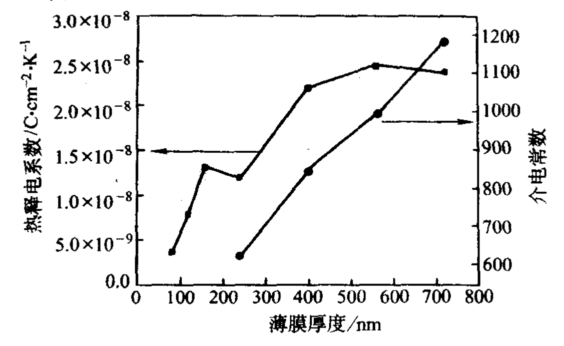


图 15.3-9　不同厚度 PZT 薄膜的热释电特性

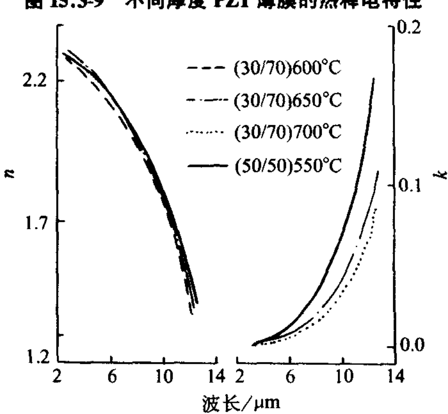


图 15.3-10　PZT 薄膜的红外光学常数

图 15.3-11　BST 薄膜的红外光学常数

此外，进行了弛豫铁电薄膜 0.7Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 – 0.3$PbTiO_3$（PMN-PT）的制备与研究，发现 PMN-PT 薄膜具有一定的极化自锁定特性。PZT 铁电薄膜极化处理前后热释电系数相差一个量级，而 PMN-PT 薄膜处理前后相差不到两倍，并且不进行极化处理的 PMN-PT 薄膜其热释电系数与极化处理过的 PZT 薄膜相当，发现 PMN-PT 薄膜有极化自锁定特性，热释电电流与温度变化位相分析也表明了这一点。这一发现为研制性能稳定的铁电薄膜大面积红外焦平面列阵器件提供了基础。

制备了高度（100）取向的 $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3/LaNiO_3$ 薄膜材料，结果显示具有优良的铁电特性。采用化学溶液法在 Si 单晶衬底上制备了 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 导电氧化物薄膜，并以此为底电极制备了 PZT 铁电薄膜，疲劳研究表明该复合薄膜材料翻转 3×10^9 后没有明显的疲劳迹象。

除了铁电薄膜的材料性能研究以外，该组研究了晶粒尺



寸对钙钛矿氧化物铁电材料的铁电性、相结构、晶格动力学性质和光荧光性质的影响。对 $Au/Bi_4Ti_3O_{12}/p\text{-}Si/Au$ MFS 结构的实验研究发现，C-V 特性曲线上具有包（hump）和谷（valley）结构，用电荷注入引起界面势垒临时破坏模型解释了这一现象（见图 15.3-12）。所提出的电荷注入模型成为目前解释 MFS 结构 C-V 特性的两种模型之一。通过定量区分疲劳前后界面电容和体电容的变化以及非对称电脉冲驱动疲劳研究发现，铁电薄膜/电极界面电荷积累是 PZT 铁电薄膜的主要疲劳机制。采用 Rayleigh 规则对上述现象进行了深入的分析，并对疲劳过程中畴壁运动进行了描述。锆钛酸铅在其相界（Morphotropic Phase Boundary，简称 MPB）具有优异的铁电、介电和压电特性，其内在的物理原因一直是人们追求的目标。该组系统地研究了 $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ 铁电薄膜从 10～300 K 间的电学特性，发现随着温度的降低其介电常数也降低，但到了 40 K 以后又突然增加（见图 15.3-13）。对这一现象的解释可能是由于一种所谓单斜相的出现引起的。该组在研究中发现晶粒尺寸导致钛酸钡纳米晶铁电性弱化、铁电-立方顺电相变、晶格间距反常增加等现象，采用长程相互作用的尺寸效应模型统一解释了上述现象，并预言了钛酸钡纳米晶在一定的晶粒尺寸范围内具有量子行为。在立方相钛酸钡和钛酸锶纳米晶中发现微区晶格畸变引起部分一级声子模的拉曼选择定则弱化，并首次报道了钛酸钡纳米晶 543 nm 和 694 nm 两个新发光带；对发光机制的深入研究发现钛酸钡纳米晶中的两种新的缺陷。上述研究表明，控制铁电薄膜的晶粒尺寸是一种调整铁电薄膜性能参数和扩展材料用途的重要手段，具有重要的理论和现实意义。

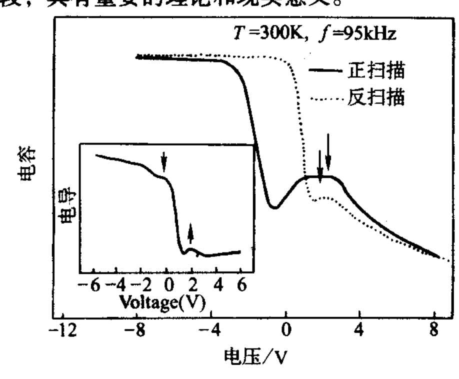


图 15.3-12　Bi_4TiO_{12} 薄膜的介电特性

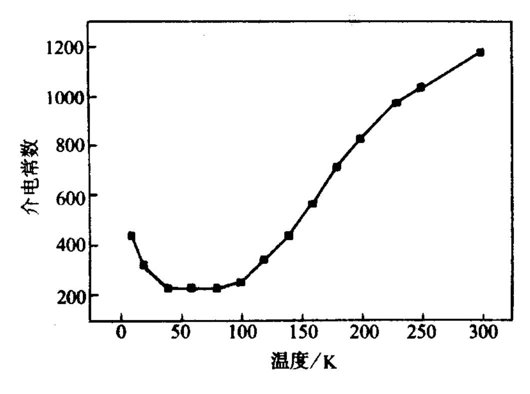


图 15.3-13　PZT 薄膜的介电温谱

（2）铁电薄膜复合结构的制备

如前所述设计和研制非制冷红外探测器时，首先要考虑因素是如何最大程度地降低热导，目前非制冷红外探测器中热隔离多采用微桥结构，但是微桥绝热结构往往不够牢固，导致焦平面均匀性地下降。美国 Sandia 国家实验室利用 SiO_2 气凝胶代替微桥结构得到了牢固的焦平面器件，但 SiO_2 气凝胶薄膜的平整化及均匀性问题又成为影响器件均匀性的关键。该组对两种结构的热隔离工艺都进行了探索。另外上电极红及红外吸收层结构对探测器性能的影响也至关重要，所以也对红外吸收层材料也进行了研究。在此基础上制备了热隔离层/底电极/铁电薄膜/上电极/红外吸收层复合铁电薄膜材料。

首先介绍以 SiO_2 气凝胶为热隔离的复合铁电薄膜。采用改进的 sol-gel 法，利用酸碱两步催化并选用合适的化学添加剂，实现了对 SiO_2 气凝胶薄膜气孔率的连续可调，得到了稳定的前躯体溶液，制备出了厚度超过 1 μm 气孔率超过 85% 的的 SiO_2 气凝胶薄膜。通过射频磁控溅射和化学溶液手段生长 TiO_2 薄膜做平整层，在出此基础上制备出了导电性能良好的 $LaNiO_3$ 薄膜及 PZT 铁电薄膜材料。研究了不同厚度 PZT 薄膜的热释电特性，发现热释电系数随厚度的增加而增大，到 400 nm 以后不再变化，而介电常数随厚度一直单调上升。复合薄膜的最高热释电系数可达 2.5×10^{-4} C/（$m^2\cdot$K），介电损耗小于 0.01。

由于 SiO_2 气凝胶薄膜表面平整化技术目前还不成熟，导致复合薄膜材料均匀性较差，给后面的器件性能带来严重的负面影响。鉴于此，探索了铁电薄膜与微桥结构的兼容研究。微桥结构采用化学湿法腐蚀硅工艺完成，在硅微桥结构中，除了热辐射外，只有四个支撑脚导热，这种结构中器件向周边散热热导率可以小于 10^{-7} W。在该工艺中，首先制备 300 nm 氮化硅介质膜作为支撑层，因为薄膜之间存在应力和互扩散问题，在底电极和氮化硅之间制备了过渡层。底电极和上电极仍分别采用镍酸镧和铂金半透膜。由于硅腐蚀工艺使用的腐蚀液同样会腐蚀镍酸镧和锆钛酸铅，因此制备好的器件上使用氮化硅做钝化层加以保护。整个工艺过程经过五次光刻，两次离子束刻蚀：底电极和铁电薄膜，一次反应离子刻蚀。随后湿法腐蚀制备微桥。目前器件工艺流程已经通过，器件性能正在检测中。

上电极红外吸收材料对于热释电红外探测器来说至关重要。如果采用 Pt 半透膜材料，这种材料对长波红外线的反射很高，因此大大降低了灵敏元在长波范围的探测率。为了提高灵敏元对长波红外线的吸收率，可以采用纳米 Ti 膜材料，采用双离子束技术在硅基衬底上制备了 Ti 膜，随后利用化学腐蚀法制备了具有纳米孔结构的 Ti 膜，其对长波红外线的吸收率超过 80%，为进一步提高探测器的探测率提供了基础。

（3）铁电薄膜红外焦平面列阵的研制与表征

红外焦平面探测器包括读出电路和探测器芯片两部分。铁电薄膜红外探测器芯片由三部分构成：光敏元铁电电容器、器件和衬底（读出电路）间隔热层、红外吸收层，基本流程图见图 15.3-14。本工作采用多孔二氧化硅做隔热层，铁电薄膜为锆钛酸铅，上电极兼吸收层为铂金半透膜。其中底电极采用镍酸镧（LNO）导电氧化物材料。制备好的薄膜通过光刻和离子刻蚀或湿法腐蚀将不需要的 LNO 膜去掉。离子刻蚀的参数为：栅极 500 eV，束流 50 mA，加速电压 200 eV

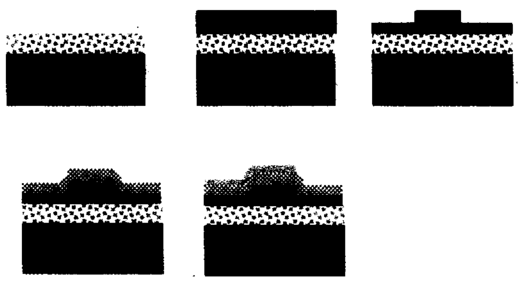


图 15.3-14　铁电薄膜红外焦平面器件的制备工艺过程

(称为标准条件)。湿法腐蚀用1#腐蚀液。1#腐蚀液为：$H_3PO_4:H_2O=1:15$。铁电薄膜PZT制备好后，接下来有两种工艺方案。一种是为了减少器件的热串音，将制备好的薄膜刻成分离的单元；另一种是直接制备上电极。该组采用前一种方案。

制备了不同厚度PZT薄膜的器件。发现膜厚大于720 nm后响应明显下降。膜厚为240 nm的样品虽然有的光敏元响应很高，但响应很不均匀。实验结果表明在提高薄膜均匀性的情况下，在膜厚大于240 nm的范围，响应率与厚度成反比的规律可能还是成立的。

上电极和红外吸收层采用Pt半透膜，采用双离子束镀膜技术制备Pt薄膜。对制备好的器件退火，比较退火前后电滞回线的变化（见图15.3-15)，可以看出退火后虽然剩余极化变小，但饱和性增强，表明电极与铁电薄膜的接触界面得到改善。

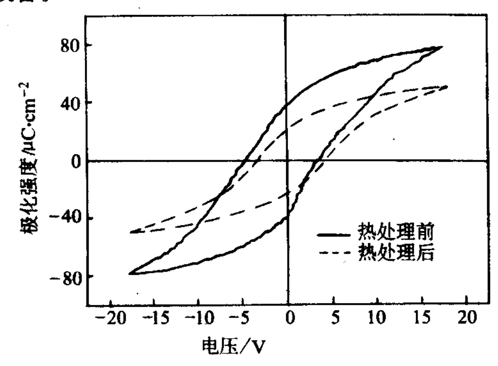


图15.3-15 退火前后器件灵敏元铁电特性

可以对器件的铁电、介电和电压响应率进行表征。热释电探测器响应率测试系统如图15.3-16所示。为了尽量减少电路引起的噪声，在测试系统中没有用前置放大器，其电压信号直接由锁相放大器读出。自制了光机扫描成像系统，实现了BST、PZT铁电薄膜探测器的室温成像。



图15.3-16 热释电探测器响应率测试系统

(4) 热释电系数测试系统

热释电系数是评价作为光电探测器的铁电材料的基本参数之一。铁电体材料的热释电系数的测量方法有电压法、电荷积分法以及电流法。一个铁电薄膜样品的热释电电流信号通常比体材料样品的信号小一到二个量级。这是由于两方面的原因：一是铁电薄膜的热释电电流或电荷正比于样品面积，薄膜样品的面积不能太大，通常只有4 mm²，面积再大些的样品，极化电压要达到饱和极化电压值样品很容易击穿。二是通常薄膜材料的热释电系数要比体材料的小。因此为了能够精确测量铁电薄膜的热释电系数，该组设计了一套测量方法并研制了高灵敏度热释电系数测试系统。

锁相放大器是弱信号检测的常规仪器，随着数字信号处理技术的发展，锁相放大器的工作频率可以小至0.001 Hz。基于锁相放大器的应用技术，周期性调制样品的温度，将温度传感器的电压信号进行微分，分别将微分后的电压信号和热释电电流信号输入锁相放大器测量，计入放大倍数和样品参数后，从两信号的比值可以得到样品的热释电系数。具体原理如下。

铁电薄膜热释电电流

$$i_p = Ap'\frac{dT}{dt} \quad (15.3\text{-}22)$$

式中，A为样品电极面积；p'为热释电系数；T为样品温度；t为时间。设温度随时间的变化为函数$f(t)$，$T=f(t)$，温度传感器对温度的响应是线性响应，即

$$V_T = k_1 f(t) \quad (15.3\text{-}23)$$

此信号经微分后，再经锁相放大处理得

$$S_T = \frac{1}{L}\int_0^L \frac{dV_T}{dt}\sin\left(\frac{2\pi}{L}t\right)dt = \frac{k_1}{L}\int_0^L \frac{df}{dt}\sin\left(\frac{2\pi}{L}t\right)dt \quad (15.3\text{-}24)$$

式中，L为温度调制时间周期。

热释电电流经电流放大器放大后的电压信号为

$$U_{i_p} = k_2 i_p \quad (15.3\text{-}25)$$

该信号经锁相放大器处理，得

$$S_{i_p} = \frac{1}{L}\int_0^L U_{i_p}\sin\left(\frac{2\pi}{L}t\right)dt = \frac{k_2}{L}Ap'\int_0^L \frac{df}{dt}\sin\left(\frac{2\pi}{L}t\right)dt \quad (15.3\text{-}26)$$

由式(15.3-24)和式(15.3-26)的比值，可得热释电系数如下

$$p' = \frac{k_1 S_{i_p}}{Ak_2 S_T} \quad (15.3\text{-}27)$$

如果采用合适的控温装置使样品温度以正弦函数变化，温度传感器对温度的响应是线性响应，则不需要对温度传感器的信号微分，而将其直接输入锁相放大器，这时热释电系数为

$$p' = \frac{k_1 S_{i_p}}{A\omega k_2 S_T} \quad (15.3\text{-}28)$$

式中，$\omega=2\pi/L$，为温度调制角频率。图15.3-17为PZT薄膜热释电系数中电容器热释电电流随时间的变化曲线。

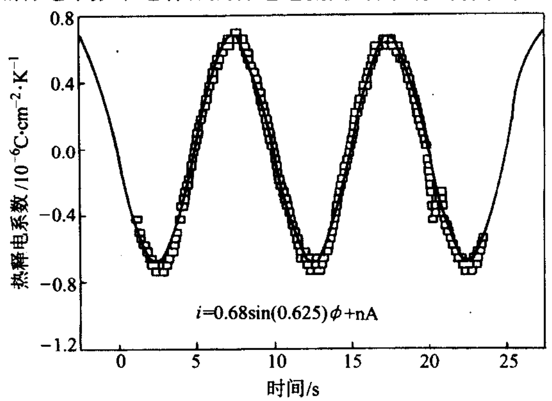


图15.3-17 PZT薄膜热释电系数中电容器热释电电流随时间的变化

通过大量的测试与分析，结果表明该系统对铁电薄膜具有相当高的灵敏性，为红外焦平面器件的表征提供了有力的手段。目前该系统已有发明专利（专利号：ZL02136155.x)。

编写：孟祥健（中国科学院上海技术物理研究所）
褚君浩（中国科学院上海技术物理研究所）

第 4 章　红外光学材料

1　红外薄膜光学

本章将简要讨论最基本的几种薄膜光学结构，在红外薄膜光学应用中有重要意义。详细内容读者也可以参考有关文献。

1.1　增透膜

20 世纪 30 年代发现的增透膜（也称减反射膜）促进了薄膜光学的早期发展。对于推动光学技术发展来说，在所有的光学薄膜中，增透膜起着最重要的作用。直至今天，就其生产的总量来说，它仍然超过所有其他的薄膜。

当光线从折射率为 n_0 的介质射入折射率为 n_1 的另一介质时，在两介质的分界面上就会产生光的反射。如果介质没有吸收，分界面是一光学表面，光线又是垂直入射，则反射率 R 为

$$R = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}\right)^2 \qquad (15.4\text{-}1)$$

透射率为 $T = 1 - R$。

为了减少表面反射光，最简单的途径是在介质表面上镀一层低折射率的单层增透薄膜。如图 15.4-1 所示，在界面 1 和 2 上的振幅反射系数 r_1 和 r_2 为

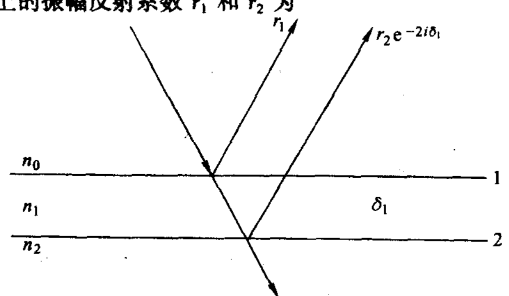


图 15.4-1　单层增透膜的矢量图

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \qquad (15.4\text{-}2)$$

r_1 和 r_2 的合振幅矢量随着其夹角 $2\delta_1$ 而变化，当膜层的光学厚度为某一波长的四分之一时，则两个矢量的方向完全相反，合矢量成为最小。

$$r = |r_1 - r_2|, R = r^2 \qquad (15.4\text{-}3)$$

这时如果矢量的模相等，即 $|r_1| = |r_2|$，则对该波长而言，两个矢量将完全抵消，出现零反射率。

欲使 $|r_1| = |r_2|$ 必须使

$$\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \qquad (15.4\text{-}4)$$

即　$n_1 = \sqrt{n_0 n_2}$，如 $n_0 = 1$，则 $n_1 = \sqrt{n_2}$。

因此，理想的单层增透膜的条件是，膜层的光学厚度为四分之一波长，其折射率为入射介质和基片折射率的乘积的平方根。

单层增透膜的出现，在历史上是一个重大的进展。直至今天仍广泛地用来满足一些简单的用途，但是它存在着两个主要缺陷：①对大多数应用来说，剩余反射还显得太高；②从未镀膜表面反射的光线，在色彩上仍保持中性，而从镀膜表面反射的光线破坏了色的平衡。

有两个途径可以提高单层膜的性能：采用变折射率的非均匀膜，它的折射率随着厚度的增加呈连续的变化，或者采用几种折射率不同的均匀膜构成增透膜，即所谓多层减反射膜。

红外滤光片是典型的红外减反射材料，要实现增透效果与可见波段不同，在可见波段应用的大多数光学玻璃，通常在波长大于 3 μm 以后就不再透明。因此，在红外波段应采用某些特种玻璃和晶体材料，特别是半导体材料。半导体有高的折射率，例如硅的折射率约为 3.5，而锗的大约是 4。

这些半导体基片若不镀增透膜，就不可能广泛地使用。在可见区，其目的是将大约 4% 的反射损失减少到千分之几；而在红外区，则是将 30% 左右的反射损失减小为百分几。一般说来，在红外区域，百分之几的损失是允许的，因而低折射率基片通常很少镀增透膜。

锗、硅、砷化镓、砷化铟以及锑化铟基片，都可用单层硫化锌、二氧化铈或一氧化硅有效地增透。也可以采用 V 形双层增透膜。通常取折射率为 4.0 的锗作为外层膜，而选择折射率为 1.38 的氟化镁或折射率为 1.59 的氟化铈或其他材料作为内层膜。这样安排膜层的优点是，牢固性较差的低折射率膜层被牢固性非常好的锗膜保护起来，以增加膜的耐久性。

可惜这种类型的双层膜比单层膜的有效增透区更窄，在某些场合不能满足使用要求，为了展宽低反射区，可以用其他类型的两层膜甚至多层膜来实现。通常选取各层膜的厚度等于 λ/4 的整数倍，然后确定要得到预期特性的各层膜的折射率。

图 15.4-2 表示一个 $\frac{\lambda_0}{4} - \frac{\lambda_0}{4}$ 的双层减反射膜，当各折射率须满足如下关系

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_g}{n_2} \qquad (15.4\text{-}5)$$

即

$$n_1^3 = n_0^2 n_g$$

$$n_2^3 = n_0 n_g^2$$

r_a　$r_be^{-2i\delta_1}$　$r_ce^{-2i(\delta_1+\delta_2)}$
n_0　δ_1　n_1　δ_2　n_2　n_3
$n_0 < n_1 < n_2 < n_3$
在 $\lambda = \lambda_0$ 处，$\delta_1 = \delta_2 = 90°$

图 15.4-2　高折射率基片上的 $\frac{\lambda_0}{4} - \frac{\lambda_0}{4}$ 双层减反射膜

在这种情况下，中心波长 λ_0 的反射率由下式确定

$$R = \left(\frac{n_0 - (n_1^2/n_2^2)n_g}{n_0 + (n_1^2/n_2^2)n_g}\right)^2 = \left(\frac{1 - \sqrt[3]{n_g/n_0}}{1 + \sqrt[3]{n_g/n_0}}\right)^2 \qquad (15.4\text{-}6)$$

对于折射率为 4.0 的锗，在空气中垂直入射时，所要求的各折射率为

$$n_1 = 1.59,\quad n_2 = 2.50$$

波长 λ_0 处的反射率是 5.6%。这种膜系透过率 T 和波长 λ 的理论特性表示在图 15.4-3 上。

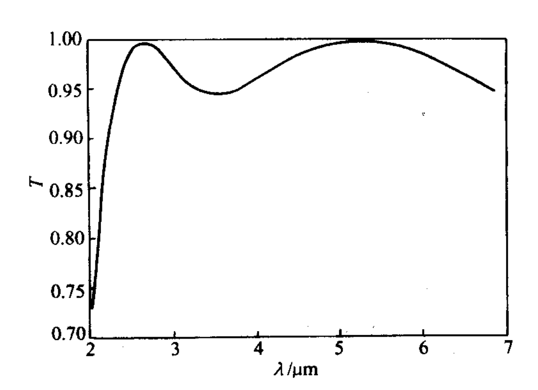


图 15.4-3 $\lambda/4-\lambda/4$ 增透膜的理论透过率

由厚度为 $\lambda_0/4$ 或其整数倍的膜层构成的膜系，它的反射特性在波数（$g=\lambda_0/\lambda$）坐标上是关于 $g=1$ 对称。上述 $\frac{\lambda_0}{4}-\frac{\lambda_0}{4}$ 双层增透膜在 $g=\frac{2}{3}$ 和 $g=\frac{4}{3}$ 处有零反射率在倍频增透膜中也得到了重要的应用。需要在 λ 和 2λ 波长上减反射的一种普通的材料是铌酸锂，它的折射率是 2.25 左右。若用氟化镁（$n=1.38$）作为低折射率材料，组合

$$1.0\left|\begin{matrix}1.38\\ \lambda_0/4\end{matrix}\right|\begin{matrix}1.72\\ \lambda_0/4\end{matrix}\left|2.25\right. \qquad (15.4\text{-}7)$$

在波长 $\lambda=\frac{3}{2}\lambda_0$ 和 $\lambda=\frac{3}{4}\lambda_0$ 处有 0.2%左右的剩余反射率。这在许多情况下均能满足要求。

下面的三层膜结构，在 $3\lambda_0/4$ 和 $3\lambda_0/2$ 波长处有零反射率：

$$1.0\left|\begin{matrix}1.38\\ \lambda_0/4\end{matrix}\right|\begin{matrix}1.808\\ \lambda_0/4\end{matrix}\left|\begin{matrix}2.368\\ \lambda_0/4\end{matrix}\right|2.25 \qquad (15.4\text{-}8)$$

图 15.4-4 给出了它的反射率曲线。图 15.4-5 是锗基片上的三层增透膜的矢量图，每层膜的厚度均是 $\lambda_0/4$。如果 $n_4>n_3>n_2>n_1>n_0$，则在波长为 $2\lambda_0/3$、λ_0 和 $2\lambda_0$ 处，这些矢量的方向两两彼此相反。当矢量的长度全相等时，则它们彼此完全抵消，于是在这些波长处出现零反射率。可见它的低反射区要比双层膜宽得多。

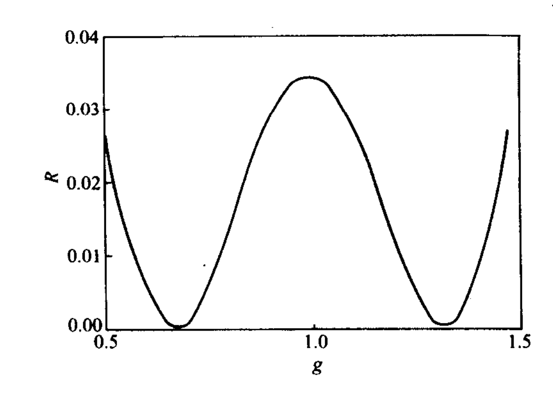


图 15.4-4 在铌酸锂基片上的倍频增透膜的反射率曲线

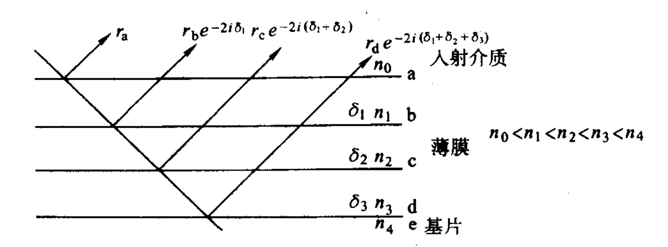


图 15.4-5 $\lambda_0/4-\lambda_0/4-\lambda_0/4$ 增透膜的矢量图

为使矢量的长度相等，折射率必须满足如下条件

$$\frac{n_1}{n_0}=\frac{n_2}{n_1}=\frac{n_3}{n_2}=\frac{n_g}{n_3} \qquad (15.4\text{-}9)$$

即 $\quad n_1^4=n_0^3n_4,\ n_2^4=n_0^2n_4^2,\ n_3^4=n_0n_4^3$

对于锗基片，在空气中垂直入射时，各层膜所要求的折射率是

$$n_1=1.41,\ n_2=2.00,\ n_3=2.83$$

类似地可以将矢量法推广到对更多层数的增透膜的研究。例如，$\lambda_0/4$ 厚度的四层膜，只要折射率匹配得当，将在波长 $5\lambda_0/8$、$5\lambda_0/6$、$5\lambda_0/4$ 和 $5\lambda_0/2$ 处出现零反射率。理论上，K 层膜就可以在 K 个波长位置上实现零反射。但就大多数应用而言，两层增透膜完全可以满足要求。

Young 把微波理论，特别是四分之一波交换器的合成方法用于多层增透膜的设计。他发表了一系列的表格，使各层的光学厚度相等，从而使折射率递减的多层增透膜的设计大为简化。

1.2 分束镜

分束镜通常总是倾斜使用的，它能方便地把入射光分离成反射光和透射光两部分。如果反射光和透射光有不同的光谱成分，或者说有不同的颜色，这种分束镜通常称作为二向色镜，将放在 1.4 节截止滤光片中讨论。本节着重介绍的是中性分束镜，它把一束光分成光谱成分相同的两束光，在红外傅里叶（Fourier）光谱仪中得到广泛应用。即它在一定的波长区域内，对各波长具有相同的透射率和反射率比，因而反射光和透射光呈中性。透射和反射比为 50/50 的中性分束镜是最常用的。

常用的中性分束镜有两种结构，一种是把膜层镀在透明的平板上，如图 15.4-6a 所示；另一种是把膜层镀在 45°的直角棱镜斜面上，再胶合一个同样形状的棱镜，构成胶合立方体，如图 15.4-6b 所示。平板分束镜，由于不可避免的象散，通常应用在中、低级光学装置上。对于性能要求较高的光学系统，可以采用棱镜分束镜。胶合立方体分束镜的优点是，在仪器中装调方便，而且由于膜层不是暴露在空气中，不易损坏腐蚀，因而对膜层材料的机械、化学稳定性要求较低。但是胶合立方体分束镜的偏振效应较大也是显而易见的。

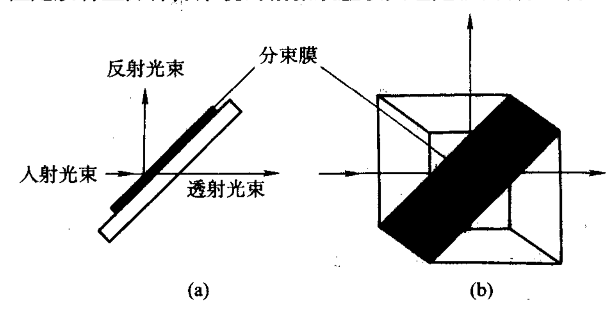


图 15.4-6 两种分束镜的结构

在一定的波长区域内的反射率几乎不变的薄膜或薄膜组合，都可以起中性分束的作用。常用的有金属分束镜和介质分束镜两类。

1.2.1 金属分束镜

在一般场合下要求分束膜的吸收小，因而在用金属作为分束膜时，应选择 k/n 值大一些的材料。克露美 A 的镍铬合金（80Ni－20Cr）膜，在 0.24～5 μm 的宽阔的波长范围内，显示出非常平坦的分光特性。制备这种合金膜，工艺上也并不十分困难，可以用市场出售的克露美 A 合金电阻丝直接通电流蒸发，也可以将重量比为 4:1 的镍、铬粉混合后盛放在锥形的钨篮中，以 1 600℃的温度蒸发，即可制得这种合金膜。若蒸发温度过低，则膜的成分中铬含量增加。当



蒸发温度为1 450℃时，实际制得的膜的成分是65Ni-35Cr。为了提高膜的性能，蒸发时要求基板温度大于250℃。蒸发后，在空气中以200℃的温度经过1~2 h的老化处理。这样，膜层的机械强度和稳定性都是十分良好的。

金属膜分束镜的一个共同的缺点是吸收损失较大，分光的效率较低。对于金属膜分束镜来说，由于膜层中存在吸收，分束镜的反射率和入射光的方向有关。从空气侧入射测得的反射率要比从玻璃侧入射测得的要高，而透射率与光的传播方向无关，不管膜层有无吸收，这个结论都是正确的，因而分束镜的吸收与入射光的方向有关。从空气侧入射时的吸收比从玻璃侧入射时的吸收要小得多。

因为分束镜的吸收损失和分束膜周围的介质有关，因此也可以通过改变周围的介质，使吸收损失减小。例如，在玻璃板上先镀一层 $\lambda/4$ 的硫化锌膜，然后镀上铬膜，就可使分束镜的吸收显著减小。在 T 和 R 近似相等的条件下，只镀一层铬膜时的 $T+R$ 约为60%，而增加一层 $\lambda/4$ 膜后，$T+R$ 可提高至82%左右。

1.2.2 介质分束镜

介质膜分束镜与金属膜分束镜相比较，因为介质膜的吸收小到可以忽略的程度，所以分束效率高，这是介质分束镜的优点。但是介质膜的特性对波长较敏感，给中性分束带来困难；同时，一般介质膜分束镜的偏振效应较大，这也是它的不足之处。

我们知道，在透明基片（n_g）上镀有一层厚度为 $\lambda_0/4$ 的高折射率的介质薄膜（n_1）提高反射率，减小透射率。在中心波长 λ_0 附近一个相当宽的波长范围内，这种膜的反射率随波长改变得非常缓慢。中心波长 λ_0 处的反射率为一极大值，可由下式计算

$$R_{max}=\left(\frac{\eta_0-\eta_1^2/\eta_g}{\eta_0+\eta_1^2/\eta_g}\right)^2 \qquad (15.4\text{-}10)$$

对p-分量有

$$\eta_0=n_0/\cos\theta_0,\quad \eta_1=n_1/\cos\theta_1,\quad \eta_g=n_g/\cos\theta_g$$

对s-分量有

$$\eta_0=n_0\cos\theta_0,\quad \eta_1=n_1\cos\theta_1,\quad \eta_g=n_g\cos\theta_g$$

这里 θ_0 为入射角，θ_1 和 θ_g 分别是膜系中和基片中的折射角。

在红外波段常用的分束镜有镀Ge的KBr，使用在中红外波段；在近红外可用镀膜的石英、CaF_2 等材料；在远红外通常采用Mylar膜，厚度从几微米到几十微米不等的Mylar膜可实现从10~700 cm^{-1}范围的光分束，也可以用CsI材料来实现。

对于介质膜分束镜来说，p-偏振分量的反射率通常总是低于s-偏振分量的反射率，在立方体分束镜中，这种偏振效应更是显著。以致这种分束镜在对偏振效应较严的场合不能使用，而必须应用金属膜分束镜。

1.3 高反射膜

在红外波段，单纯金属膜已具有高反射率。但在航空航天某些特殊应用中，要求光学仪器中的反射镜具有高的反射率，则可在金属膜上加镀额外的介质层，以提高它的反射率。另一种形式是采用全介质多层反射膜，由于这种反射膜具有最大的反射率和最小的吸收率，因而可在红外法布里-伯罗干涉仪和激光器中得到应用。

1.3.1 金属反射膜

镀制金属反射膜常用的材料有铝（Al）、银（Ag）、金（Au）等，它们的光谱反射率曲线表示在图15.4-7上。铝是从紫外到红外都有很高反射率的唯一材料，同时铝膜表面在大气中能生成一层薄的氧化铝（Al_2O_3），所以膜比较牢固、稳定。由于上述原因，铝膜的应用非常广泛。银膜在可见区和红外区都有很高的反射率，而且在倾斜使用时引入的偏振效应也最小。但是蒸发的银膜用作前表面镜镀层时却因下列两个原因受到严重限制：它与玻璃基片的粘附性差，同时易于受到硫化物的影响而失去光泽。曾试图使用蒸发的一氧化硅或氟化镁作为保护膜，但由于它们与银的粘附性很差，没有获得成功。所以通常仅用于短期使用的场合或作为后表面镜的镀层。金膜在红外区的反射率很高，它的强度和稳定性比银膜好，所以常用它作为红外反射镜。金膜与玻璃基片的附着性较差，为此常用铬膜作为衬底层，如果在金膜的淀积过程中，辅之以离子束轰击，则可显著提高金膜与基片的附着力。

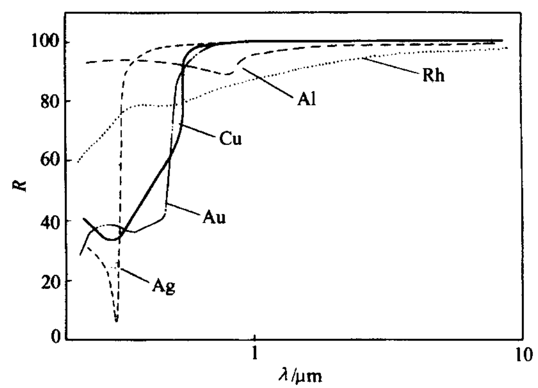


图15.4-7 新镀的金属反射膜的反射率曲线

由于多数金属膜都比较软，容易损坏，所以常常在金属膜外面加一层保护膜。这样既能改进强度，又能保护金属膜不受大气侵蚀。镀了保护膜后，反射镜的反射率或多或少有所下降，保护膜的折射率愈高，反射率的下降愈多。最常用的铝保护膜是一氧化硅。此外，氧化铝（Al_2O_3）也常作为铝保护膜。Al_2O_3 可用电子束真空蒸发，或对铝膜进行阳极氧化来制备。经阳极氧化保护的铝镜，机械强度非常好。

金属的复折射率可写为 $n-ik$，光在空气中垂直入射时，其反射率为

$$R=\left|\frac{1-(n-ik)}{1+(n-ik)}\right|^2=\frac{(1-n)^2+k^2}{(1+n)^2+k^2} \qquad (15.4\text{-}11)$$

如果在金属膜上镀以折射率为 n_1 和 n_2 的两层 $\lambda_0/4$ 厚度的介质膜，并且 n_2 紧贴金属，那么在垂直入射时，波长 λ_0 的导纳为

$$Y=\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2(n-ik) \qquad (15.4\text{-}12)$$

其反射率为

$$R=\left|\frac{1-\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2(n-ik)}{1+\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2(n-ik)}\right|^2=\frac{[1-(n_1/n_2)^2n]^2+(n_1/n_2)^4k^2}{[1+(n_1/n_2)^2n]^2+(n_1/n_2)^4k^2} \qquad (15.4\text{-}13)$$

在 $(n_1/n_2)^2>1$ 时，式（15.4-13）给出的反射率大于纯金属膜的反射率。比值 n_1/n_2 愈高，则反射率的增加愈多。

1.3.2 多层介质高反射膜

上一节所述的金属膜反射镜包含较大的吸收损失，而对于高性能的多光束干涉仪中的反射膜以及激光器谐振腔的反射镜（尤其是增益较小的3.39 μm 氦-氖气体激光器的反射镜），要求更高的反射率和尽可能小的吸收损失。

我们知道，在折射率为 n_g 的基片上镀以光学厚度为 $\lambda_0/4$ 的高折射率（n_1）的膜层后，由于空气/膜层和膜层/基片界面的反射光同位相，使反射率大大增加。对于中心波长 λ_0，

单层膜和基片组合的导纳为 n_1^2/n_g，垂直入射的反射率为

$$R = \left(\frac{n_0 - n_1^2/n_g}{n_0 + n_1^2/n_g}\right)^2 \tag{15.4-14}$$

用高、低折射率交替的，每层 $\lambda_0/4$ 厚的介质多层膜能够得到更高的反射率。这是因为从膜系所有界面上反射的光束，当它们回到前表面时具有相同位相，从而产生相长干涉。对这样一个介质膜系，在理论上可望得到接近于100%的反射率。

鉴于这一特殊膜系的重要性，对这种膜系的理论性质曾作了全面的研究，这对于说明任何典型膜系的性质是非常重要的。

如果 n_H 和 n_L 是高、低折射率，并使介质膜系两边的最外层为高折射率层，其每层厚度均为 $\lambda_0/4$，对于中心波长 λ_0 有

$$Y = \left(\frac{n_H}{n_L}\right)^{2s} \times \frac{n_H^2}{n_g} \tag{15.4-15}$$

式中，n_g 是基片的折射率，$2s+1$ 是多层膜的层数，因而，在空气中垂直入射时，中心波长 λ_0 的反射率，也即极大值反射率为

$$R = \left[\frac{1-(n_H/n_L)^{2s}(n_H^2/n_g)}{1+(n_H/n_L)^{2s}(n_H^2/n_g)}\right]^2 \tag{15.4-16}$$

n_H/n_L 的值愈大，或层数愈多，则反射率愈高。如果

$$(n_H/n_L)^{2s}(n_H^2/n_g) \gg 1$$

则

$$R \approx 1-4(n_L/n_H)^{2s}(n_g/n_H^2) \tag{15.4-17}$$

$$T \approx 4(n_L/n_H)^{2s}(n_g/n_H^2) \tag{15.4-18}$$

这说明膜系的反射率很高时，额外加镀两层将使膜系的透射率缩小 $(n_L/n_H)^2$ 倍，理论上只要增加膜系的层数，反射率可无限地接近于100%。实际上由于膜层中的吸收、散射损失，当膜系达到一定层数时，继续加镀两层并不能提高其反射率，相反由于吸收、散射损失的增加，而使反射率下降。因此，膜系中的吸收和散射损耗限制了介质膜系的最大层数。

利用这种损耗小的介质高反射膜，可作为多光束干涉仪中的反射镜。由于它比金属反射膜有高得多的反射率和低得多的损耗，使干涉条纹的锐度和衬度有显著的提高，从而使多光束干涉仪获得最佳性能。但是，$\lambda/4$ 多层膜作为多光束干涉仪的反射镜具有两个缺点：第一，反射位相随波长变化，这比某种不完善性更为复杂；第二，只在一个有限的波长区域内得到高反射率。

1.4　截止滤光片

红外光具有极长的波长范围（0.76～1 000 μm），通过光栅分光等形式获得单色光，需要用到截至滤光片，要求某一波长范围的光束高透射，而偏离这一波长区域的光束骤然变化为高反射〈或称抑制〉。通常我们把抑制短波区、透射长波区的滤光片称为长波通滤光片。相反，抑制长波区、透射短波区的截止滤光片称为通滤光片。

图15.4-8和图15.4-9表示长波通和短波通滤光片的典型特性。滤光片的特性通常由下列参数确定。

1）透射曲线开始上升（或下降）时的波长，以及此曲线上升〈或下降〉的许可斜率。

2）高透射带的光谱宽度、平均透射率以及在此透射带内许可的最小透射率。

3）反射带（或称抑制带）的光谱宽度以及在此范围内所许可的最大透射率。

干涉截止滤光片的基本类型是上一节讨论的 $\lambda/4$ 多层膜。如前所述，这类膜系的透射率曲线的主要特征是一连串的高反射带间隔以高透射带。

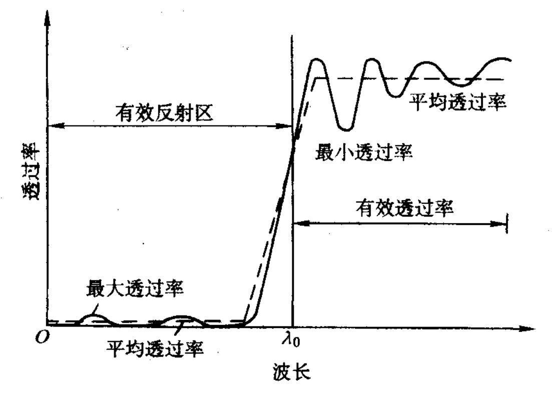


图 15.4-8　短波通滤光片的典型特性

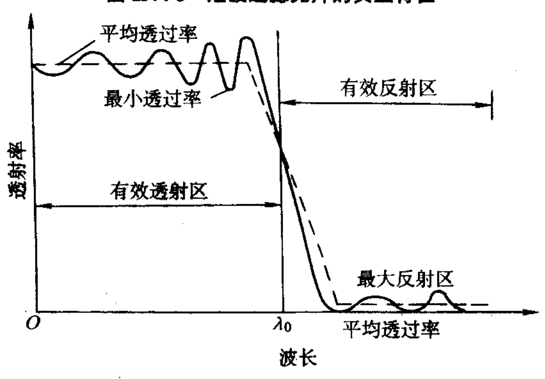


图 15.4-9　短波通滤光片的典型特性

图15.4-10表示 $\lambda/4$ 多层膜的透射率曲线的形状。它既可以用作截止长波的短波通滤光片，也可以用作截止短波的长波通滤光片，视工作波段的选择而定。

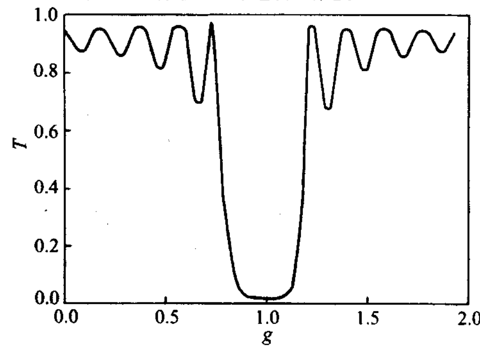


图 15.4-10　折射率为1.52的基片上镀以9层 $\lambda/4$ 的 ZnS 和 MgF_2 的理论透射率曲线

有时在特殊的情况下，例如只需截止波长范围特别窄的光线，或者对于波长超过滤光片截止限的光线，检测器本身已不灵敏，那么此时滤光片的截止带宽度是够用的。但是在很多情况下，希望截止短于某一特定波长，或者长于某一波长的所有光线，因此应当设法展宽图15.4-10所示的截止带。这可以使干涉截止滤光片同吸收滤光片相组合。

1.5　带通滤光片

从光学薄膜角度来看，最有意义的进展是1899年出现的法布里-伯罗干涉仪，它已成为干涉带通滤光片的一种基本的结构形式，自从1940年出现第一批金属-介质干涉滤光片以来，它已在光学、光谱学、激光、天文物理学等各个领域得到了广泛的应用。

法布里-伯罗滤光片是一种最简单也是最常使用的窄带干涉滤光片，它是在法布里-伯罗干涉仪的基础上经过改进



后得到的，法布里-伯罗滤光片具有近乎三角形的通带，现已发现串置组合简单滤光片，就像调谐电路那样，可以改变滤光片通带的形状。按组合结构中简单滤光片的数目，这些组合滤光片称作双半波滤光片、三半波滤光片等等。利用势透射率概念设计的金属和介质组合的诱导透射滤光片，具有高的峰值透射率和特宽的长波截止区等优良特性，特别适合在要求宽带截止的场合中应用。

最简单的薄膜窄带滤光片是根据法布里-伯罗多光束干涉仪制成的干涉膜系。按最初的形式，法布里-伯罗干涉仪是由两块相同的、间距为 d 的平行反射板组成（图 15.4-11）。

(a)法布里－伯罗标准具和它的薄膜形式　　(b)法布里－伯罗滤光片的光谱透射特性

图 15.4-11

对于平行光线，除了一系列按相等波数间隔分开的很窄的透射带以外，其余所有波长的透射率都很低。这个标准具可以代换成一个完全的薄膜组合——两个金属反射层夹一个介质层，介质层取代间距 d 的位置，因而称之为间隔层。除了间隔层具有大于 1 的折射率以外，这种薄膜滤光片的特性分析与常用的标准具是完全相同的，但是在其他方面存在着一些重要差别。

虽然基片的表面应当高度抛光，但不必加工到标准具平板所需要的面形精度。如果在镀膜机中蒸气流是均匀的，那么薄膜将是基片表面的完善的临摹品，而不呈现任何厚度变化。这意味着法布里-伯罗滤光片可以用于比标准具低得多的干涉级次。实践证明也必须用在较低的级次，因为薄膜间隔层的厚度超过第四级次，就开始显得粗糙。间隔层表面的这种粗糙度展宽了带通，压低了峰值透射率，使得更高级次完全失去其任何优越性。这种简单类型的滤光片，称为金属-介质法布里-伯罗滤光片，以便与后面将要介绍的全介质滤光片相区别。

下面简要地分析一下法布里-伯罗滤光片的特性。如图 15.4-11b 所示，表征滤光片特性的主要参数有：λ_0 为中心波长，或称峰值波长；T_{max} 为中心波长的透射率，也即峰值透射率；$2\Delta\lambda$ 为透射率为峰值透射率一半的波长宽度，也即通带半宽度，或用 $2\Delta\lambda/\lambda_0$ 表示相对半宽度。

透过率

$$T = T_0/(1 + F\sin^2\theta) \tag{15.4-19}$$

式中

$$T_0 = \frac{T_1T_2}{(1-\sqrt{R_1R_2})^2}, F = \frac{4\sqrt{R_1R_2}}{(1-\sqrt{R_1R_2})^2}$$

$$\theta = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 - 2\delta) \tag{15.4-20}$$

式中，R_1、R_2、T_1、T_2 分别为反射膜的反射率和透射率；φ_1 和 φ_2 为反射膜的反射位相，而 $\delta = \frac{2\pi}{\lambda}nd$ 为间隔层的位相厚度。

透射率的极大值的位置，即中心波长由下式确定：

$$\theta_0 = \frac{1}{2}\left(\varphi_1 + \varphi_2 - 2\frac{2\pi}{\lambda}nd\right) = -k\pi \quad (k = 0,1,2,\cdots)$$

$$\lambda_0 = \frac{2nd}{k + [(\varphi_1 + \varphi_2)/2\pi]} = \frac{2nd}{m} \tag{15.4-21}$$

这里 $m = k + (\varphi_1 + \varphi_2)/2\pi$。

窄带滤波片具有体积小、抑制背景能力强等优点，能选择特定的波长，例如 4.3 μm 的 CO 吸收峰，2.7 μm 的水汽吸收峰，因而在其他勘测、遥感导航领域具有广泛应用价值。

本章简单介绍了五种典型红外薄膜光学元件，他们是红外光学的基本手段，在红外光学中得到了广泛和成功的应用。

2　红外隐身材料

红外探测与红外隐身是一对矛盾。一方面人们希望探测红外信号，努力用红外探测灵敏材料去感应红外辐射，发现红外目标物。另一方面，红外目标物又希望不被发现或难于被发现，即希望红外隐身功能，这就需要有一种具有红外隐身功能的材料。

早在 20 世纪 70 年代末，红外隐身技术的基础研究和先期开发就取得了突破性进展，并已由基础理论研究阶段进入实用阶段。从 20 世纪 80 年代开始，红外隐身技术便开始在国外新式武器研制方面取得广泛应用。

所谓红外隐身，指的是通过降低或改变目标的红外辐射特征，实现降低目标可探测性的目的。具体实施上，可通过改进结构设计和应用红外物理原理来衰减、吸收目标的红外辐射能量，使红外探测设备难以探测到目标。

红外线隐身材料主要采用红外涂层材料。一类是吸收型，通过涂料本身，如使用能进行相变的钒、镍等氧化物或能发生可逆光化反应的涂料，或某些结构和工艺技术，使吸收的能量在涂层内部不断消耗或转换而不引起明显的温升，减少物体热辐射；另一类涂料是转换型，吸收红外线能量或改变反射方向，或使吸收后放出来的红外辐射向长波转移，使之处于红外探测系统的工作波段以外，最终达到隐身的目的。

2.1　红外隐身原理

根据红外物理学，物体红外辐射能量由斯蒂芬-玻耳兹曼定律决定

$$W = \varepsilon\sigma T^4 \tag{15.4-22}$$

式中，W 表示物体的总辐射出射度；σ 为玻耳兹曼常数；ε 为物体的发射率；T 为物体的热力学温度。可以看出，降低物体红外辐射的途径不外乎两条：一是降低其发射率；二是降低其温度。

对于温度相同的物体，由于发射率的不同，在红外探测器上会显示出不同的红外图像。鉴于一般军事目标的辐射都强于背景，采用低发射率的涂料可以显著降低目标的红外辐射能量。

另一方面，红外伪装涂料在可见光和近红外通常还具有较低的太阳能吸收率和一定的隔热能力，有利于使目标表面的温度尽可能接近背景的温度。从而降低目标和背景的辐射对比度，减小目标的被探测概率。

对于红外侦察系统来说，其对目标物体的最大探测距离 R 可由下式表示

$$R = \left(\frac{J}{\tau_a}\right)^{1/2}[\pi/2D_0^*(NA)\tau_0]^{1/2} \times [1/(\omega\Delta f)^{1/2}(V_s/V_n)]^{1/2} \tag{15.4-23}$$

式中，J 表示目标的辐射强度；τ_a 表示大气透过率；NA 为光学系统的数值孔径；D_0^* 表示探测器的探测率；ω 为瞬时视场；Δf 为系统带宽；V_s 为信号电平；V_n 为噪声电平。

从红外侦察的角度看，红外隐身的主要任务是减少方程（15.4-23）中第一项的各项取值，也就是说，目标的红外隐身应包括三方面内容：①改变目标的红外辐射特性，即改变目标表面的发射率；②降低目标的红外辐射强度，即通常所说的热抑制；③调节红外辐射的传播途径，包括光谱转换。

改变目标红外辐射特性的理想效果是，使目标的红外辐射波段落在红外侦察系统探测器的响应波段之外；或者使目标的红外辐射避开大气窗口，从而使物体所辐射能量在大气层中被吸收和散射掉。模拟背景红外辐射特征则是通过改变目标的红外辐射分布状态，使目标与背景的红外辐射分布状态相协调，从而使目标的红外图像成为整个背景红外辐射图像的一部分。这种技术适用于常温目标，通常是采用外辐射伪装网。通过改变目标各部分红外辐射的相对值和相对位置，红外辐射变形技术旨在来改变目标易被红外成像系统所识别的特定红外图像特征，从而使敌方难以识别。目前主要采用的是涂料。

在随后的讨论中，将主要讨论红外隐身材料的基本情况和新近进展。

2.2 红外隐身材料

物体的红外隐身都涉及红外隐身材料问题。按照作用原理，红外隐身材料可分为控制发射率和控制温度两类。

2.2.1 控制红外隐身材料的发射率

传统的控制红外隐身材料发射率的方法主要有两类：涂料和薄膜。近年来，有关光子晶体的研究进展为红外隐身材料的发展提供了另一种选择。

（1）红外隐身涂料

红外隐身涂料的研究最早出现在美国。到20世纪70年代末、80年代初，研制工作已初见成效。80年代中叶，西方各国纷纷介入研究。其间澳大利亚国防部材料实验室的一份研制报告引起了广泛关注。据此，基本可以推断，红外隐身涂料的研制工作已通过初期探索而进入秘密开发阶段。

一般地，红外隐身涂料具有较低发射率，因此可以降低目标的红外辐射能量。同时还应具有较低的太阳能吸收率和一定隔热能力，以避免目标表面吸热升温，同时防止目标有过多红外波段能量辐射出去。涂料通常由颜料和粘结剂配制而成。

颜料有金属、半导体和着色颜料三种。金属颜料对降低涂料的红外发射率效果最好，所用材料有铝、锌、锡、青铜和金等。着色颜料用来改善涂料的可见光隐身特性。掺杂半导体做颜料，可使涂料同时具有红外隐身和雷达隐身两种功能。

在具体选择时，需要考虑以下要求。

1）在红外波段有较低发射率，其红外吸收峰不能在大气窗口内。

2）在近红外波段具有较低吸收率。

3）能与雷达、可见和近红外等波段隐身要求兼容。

金属颗粒的形状、尺寸以及含量等因素对涂料的发射率均构成显著影响。形状的选择通常依照“鳞片状→小棒状→球状”的顺序。对于鳞片状颗粒，合适尺寸落在直径 1～100 μm，厚度 0.1～10 μm；对于小棒状颗粒，分别为 0.1～10 μm 和 1～100 μm；而对于球状颗粒，合适尺寸则为直径不大于 0.1～100 μm。进一步研究还表明，对于前两种形状，直径/厚度（长度）比越大，涂料对发射率降低的效果就越明显。另一方面，由于金属材料的高反射性，涂料在降低红外发射率的同时，却不可避免地增加了对雷达波的反射，因而不利于相应波段的隐身。这就给金属颗粒含量的选取提出了上限。

着色颜料通常不具备红外隐身性能。因此，对其要求以不损害涂料的红外隐身性能为宜。可用于红外隐身涂料的着色颜料按性质可分为以下几类。

1）氧化锌、氧化铁、氧化铬、二氧化钛、氢氧化铬等金属氧化物和氢氧化物颜料。由于具有较高红外透明度，对涂料隐身性能不会造成负面影响。

2）硫化镉、硫化锑等硫化物颜料。有研究表明，硫化镉的红外透明性好，吸收峰在红外大气窗口之外，在军用绿色涂层中能产生额外散射，从而降低涂层的发射率值。

3）硒化铬等硒化物颜料。

4）钛酸钡、钛酸钴、铬酸铅等无机盐颜料。

5）4氯-2苯基重氮酸等有机颜料。由于有复杂的 C-N-O 结构，在红外波段有强吸收，因此不宜作为红外隐身涂料的颜料。

着色颜料的颗粒大小对隐身性能也有较大影响。一般认为，为保证颜料的热红外透明性，颜料颗粒尺寸应小于热红外波长，大于近红外波长。

半导体颜料的发射率由掺杂半导体的载流子密度、迁移率和载流子碰撞频率等参数决定。从理论上讲，通过控制掺杂条件可以调整上述参数，达到在降低红外发射率的同时保证微波和毫米波波段较高吸收率的目的，从而构成红外-雷达一体化隐身材料。常用的掺杂半导体包括 SnO_2 和 In_2O_3，其在涂料体系中所占百分比可为 10%～90%；粒子形状可为细杆状、扁平状等；尺寸约为 5～100 μm。

当入射到半导体表面上的红外光波长较长，光子能量小于半导体禁带宽度时，半导体没有本征吸收，对光子的吸收和反射起主要作用的是自由载流子，在这个波段，入射电磁波与材料中的自由载流子作用，并发生反常色散，材料复介电常数的表达式为

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \bar{X}_{fc} \tag{15.4-24}$$

式中，ε_∞ 为光频介电常数，由带间跃迁引起的；$\bar{X}_{fc}$ 为自由载流子吸收之贡献；$\bar{\varepsilon}$ 为复介电常数。采用 Lorentz 经典模型进行计算，可得复介电常数 $\bar{\varepsilon}$ 的实部和虚部分别为

$$\begin{aligned} n^2 - k^2 &= \varepsilon_\infty - \frac{Ne^2}{m_e^*\varepsilon_0} \times \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} \\ 2nk &= \frac{Ne^2}{m_e^*\varepsilon_0\omega} \times \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} \end{aligned} \tag{15.4-25}$$

式中，n 为折射率；k 为消光系数；N 为材料中的自由载流子浓度；ε_0 为真空介电常数；τ 为弛豫时间；m_e^* 为电子有效质量；ω 为入射电磁波的角频率。在电磁波垂直入射的情况下，材料的反射率为

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{15.4-26}$$

对于给定的材料，反射率随入射电磁波的频率而变化，当入射波的角频率接近某一数值（材料的等离子振荡频率

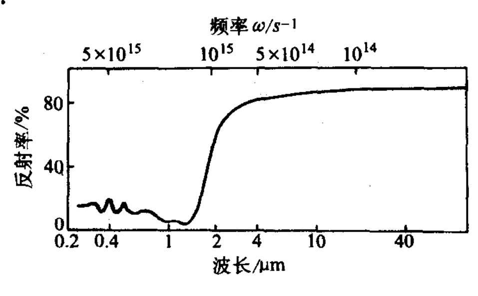


ω_p）时，反射率将发生突变，角频率进一步减小，即波长进一步增大，材料的反射率将突然增大到最大值。如图 15.4-12a 所示为 In_2O_3 的反射率随入射波长和角频率的变化情况，其中等离子振荡角频率（等离子振荡波长）与材料参数有如下的关系：

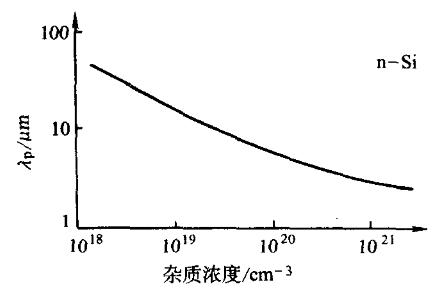
$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} = \left(\frac{\pi \varepsilon_\infty m_e^* c^2}{Ne^2}\right)^{1/2} \qquad (15.4\text{-}27)$$

式中，c 为电磁波在真空中的速度。

可见材料的等离子波长随载流子浓度而变化。图 15.4-12（b）给出了 n 型硅中等离子波长随掺杂浓度的变化关系。



(a) 三氧化二铟的反射光谱



(b) 等离子波长掺杂浓度的变化

图 15.4-12

实验证明，常用半导体在重掺杂情况下，其等离子波长都在红外区域，随着掺杂浓度的不同，锗的等离子波长 8～10 μm，硅的等离子波为 3～5 μm，掺锡的三氧化二铟等离子波长为 1～3 μm。可见选用 ITO 为填料能够使隐身涂料在 3～5 μm 和 8～14 μm 两大红外大气窗口波段都具有较低的发射率。

由于涂料型红外隐身材料的使用不改变现有装备的形状、结构，因此赋予了武器装备各种伪装和隐身功能，已越来越受各国材料科学家的广泛重视。

粘结剂是影响涂料隐身性能的另一个基本因素。有研究表明，在红外波段涂料的吸热能力至少有 60% 取决于粘结剂。因此，除要求强的技术性能外，还要求是透红外的。目前，红外透过性良好的有机粘结剂和无机粘结剂可以用于红外隐身涂料。

红外透明聚合物有较低红外吸收率，同时也有较好的力学性能，因此是比较理想的热隐身涂料粘结剂。可用于热隐身涂料的聚合物有以下几种。

1）以聚乙烯为基本结构的改性聚合物。例如聚乙烯与聚苯乙烯的共聚物，其红外透过率随聚苯乙烯含量的减少而增加，在 8～14 μm 波段内可达 0.8，是比较理想的粘合剂。

2）环状橡胶、丁基橡胶、硅橡胶等。有研究表明，丁基橡胶具有较低的红外发射率，而硅橡胶则显示出较强的红外发射特征。

3）醇酸树脂、硅醇酸树脂、聚氨酯等。但由于其红外发射率较高（通常超过 0.8），一般不适宜作粘合剂。

与有机粘结剂相比，无机粘结剂的红外发射率较低。但是它的力学、施工性能都比较差。有研究表明，无机磷酸盐粘结剂是比较理想的。虽然磷酸盐和铬酸盐离子在热红外波段表现出强吸收，但它们的混合物在高温下烧结形成一种玻璃质材料，具有高达 60% 的漫反射率，从而在一定程度上降低了涂层的红外发射率。

在利用红外隐身涂料对物体进行涂覆时，应考虑涂层表面结构和厚度对隐身效果的影响。一般地，涂层表面越光滑，红外发射率就越低。但光滑表面对太阳辐射呈镜面反射，使目标在某一方位的视在辐射功率增加，导致被探测到的概率升高。因此，在必须考虑涂层对环境热辐射的反射时，表面应有一定粗糙度，从而形成漫反射。另外，针对物体可能处的环境，将其涂成迷彩图案，还将有利于对可见光的隐身。另一方面，室温涂料的红外辐射特性通常取决于约 35～40 μm 厚的表面层。当涂层厚度低于这一取值范围时，红外发射率与基体物以及涂层粗糙度有关；而当高于 160～170 μm 时，涂层厚度对辐射性能不再有影响。但是，采用箔片状金属颜料的涂层是个例外：当颜料含量达到一定值时，无论涂层多薄，涂层的发射率都基本不变。

由于热隐身涂料属于敏感的军事技术，公开渠道可用的信息非常有限。表 15.4-1 给出的是李新华、孙彦平等人于 20 世纪 90 年代初搜集的几种热隐身涂料配方及其隐身性能。

表 15.4-1　几种不同涂料的配方及其热隐身性能 ε_{IR}

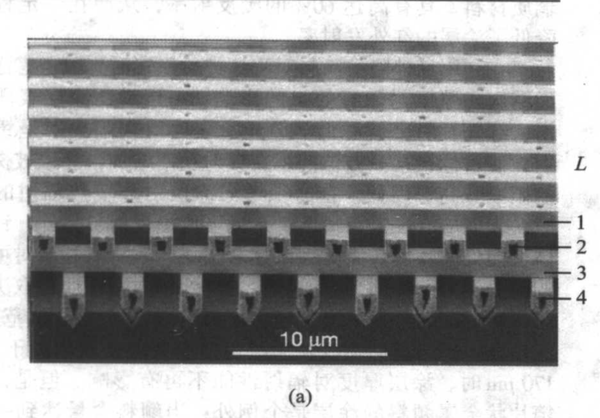
基本配方（质量分数）/%	热隐身性能	其他性能
Al 粉（10～20），Co（2～15），CoO（2～5），TiO_2（7～23），有机硅醇酸树脂（65～75），其他	$\varepsilon_{2\sim15\,\mu m}$：0.511 $\varepsilon_{8\sim14\,\mu m}$：0.512	灰色，可见光伪装及一般物理性能好
Al 粉（10～20），ZnS（5～9），Sb_2S（8～14），Al_2O_3（3～7），有机硅醇酸树脂（40～60），有机颜料（1.3～1.8），其他	$\varepsilon_{2\sim15\,\mu m}$：0.512 $\varepsilon_{8\sim14\,\mu m}$：0.520	蓝灰色，可见光伪装及一般物理性能好
Al 箔片（10～20，ϕ10 μm），商业无色聚氨酯漆，炭黑	ε_{TIR}：0.5	灰色，一般物理性能好
Al 箔片（20～30，ϕ50），黄橄榄色醇酸漆，颜料	ε_{TIR}：0.6	橄榄色，一般物理性能好
Al（5），丁基橡胶/溶解的颜料	$\varepsilon_{3\sim5\,\mu m}$：0.45 $\varepsilon_{8\sim14\,\mu m}$：0.55	绿色，颜色可调范围较大
Al 箔片（50，ϕ70 μm），醇酸树脂	$\varepsilon_{10.6\,\mu m}$：0.16	
Al 箔片（30，ϕ70 μm），无机磷酸盐粘结剂	$\varepsilon_{10.6\,\mu m}$：0.25	
Al 箔片（38，ϕ70 μm），无机磷酸盐粘结剂	$\varepsilon_{10.6\,\mu m}$：0.18	



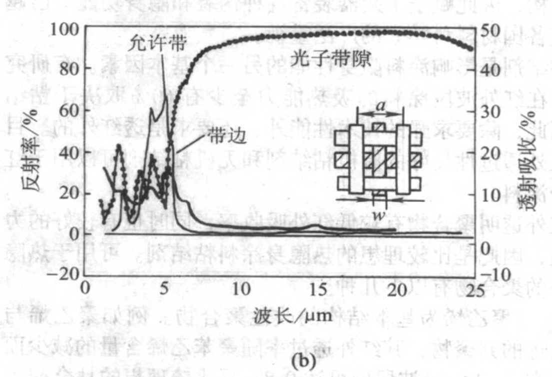
表 15.4-2 则给出了几种不同涂层材料在太空条件下的可见光吸收率 α_V、红外发射率 ε_{IR}、二者的比 $\alpha_V/\varepsilon_{IR}$，以及涂覆到球形物体并置于太阳照射下的平衡温度。值得指出的是，当球体在太空中处于地球阴影中，即无阳光照射时，其平衡温度约为 180 K。

表 15.4-2　不同涂层材料的可见光吸收率 α_V、红外发射率 ε_{IR}、二者的比 $\alpha_V/\varepsilon_{IR}$，以及涂覆到球形物体上在太阳照射下的平衡温度

表面涂层	α_V	ε_{IR}	$\alpha_V/\varepsilon_{IR}$	阳光下球体平衡温度/K
白色 TiO_2 漆	0.19	0.94	0.20	227
白色环氧树脂漆	0.248	0.924	0.27	237
白色瓷漆	0.252	0.853	0.30	241
聚酯薄膜	0.17	0.5	0.34	247
铝硅酮漆	0.25	0.28	0.89	299
灰色 TiO_2 漆	0.87	0.87	1.00	307
黑漆	0.975	0.874	1.12	314
铝漆	0.54	0.45	1.2	320



(a)



(b)

图 15.4-13　一特定三维折射率特征调制材料的透射/反射光谱：黑点表示透射谱，红点表示吸收谱，黑菱形表示反射谱。带边大致出现在 5 ~ 6 μm

这一结果表明该种三维光子晶体在 8 ~ 20 μm 波段具有光子带隙，从而表现出非常强的反射率；而在低于 6 μm 波段，该光子晶体具有容许带，因而显示出比较强的透射性能。

Lin 等人则研究了带隙覆盖 9 ~ 15 μm 的三维光子晶体对 Si 材料热辐射特性的修饰作用。结果发现，光子晶体对与其光子带隙相对应谱区域的辐射具有非常有效的抑制作用，与此同时，对其他谱区则有增强效应。

图 15.4-14a 所示为在 Si 基片上制备的三维光子晶体辐射谱（虚线）。为了便于比较，也同时给出没有光子晶体结构的 Si 基片的辐射谱（实线）。可以看出，在大于 18 μm 和小于 4 μm 的波段，有、无光子晶体结构的谱特征基本一致。有光子晶体结构的辐射，在 10 ~ 16 μm 波段明显地得到了抑制，而在 5 ~ 9 μm 波段则明显增强，并且显示出明显的振荡特征。另外，三维光子晶体的热辐射抑制效果随着层数的增加而增强。

图 15.4-14b 给出了一个 5 层三维光子晶体的透射谱及其相对于 Si 基片的归一化辐射效率随波长的变化关系。可以看出，在中心波长约为 12 μm 处辐射效率出现一个宽度约为 6 μm 的低谷。直观地表明，三维光子晶体对 Si 热辐射的抑制作用。另一方面，从图 b 的插图可以看出，这种抑制作用随着三维光子晶体层数的增加而显著增加。

值得指出的是，由于三维光子晶体的固有特征，它的制备与规模的扩大都受到限制。比较而言，二维和一维光子晶体则相对容易制备。并且，文献上也有相关报道表明，它们同样具有对热辐射的修饰作用。

（2）光子晶体的红外隐身

光子晶体从结构上可以分为一维、二维和三维。它实际上是人为设计的、按周期性排列的介电材料，在光子态密度（Photonic density-of-states）谱上表现出带和带隙。在光子带隙中，光子态密度消失，导致电磁波无法传播；而在光子通带内，光子态密度出现振荡，并导致光子晶体中出现透射共振。三维光子晶体带隙的一个独特应用是改变自发辐射。但由于它同时又是电磁波辐射体，因此也能用来压制热发射。所不同的是，在这种情况下，光子带隙并不改变热辐射元的态密度，而只是起到辐射滤波的作用。

2002 年，Fleming 等人证明了金属材料三维光子晶体在远红外（8 ~ 20 μm）波段对热辐射具有强抑制作用。他们所采用的光子晶体结构是通过以下步骤制备的：先在已经制备好的多晶硅/二氧化硅（Polysilicon/SiO_2）结构上选择性地移除硅（Si）从而获得按规则排布的孔状模具；然后通过化学气相淀积（Chemical Vapor Deposited，CVD）向模具中回填金属钨。利用这种制备方法，可以制备几乎所有金属的三维光子晶体。图 15.4-13a 所示为具有四层结构的金属钨三维光子晶体扫描电子显微镜图像。其中一维钨棒的宽度大约为 1.2 μm，棒-棒间距约为 4.2 μm，钨材料的填充系数为 28%。图 15.4-13b 给出了相应的透射/反射光谱。其中黑色细线表示透射谱，红色粗线表示吸收谱，黑色粗线表示反射谱。可以看出，带边大致出现在 5 ~ 6 μm。

2.2.2　控制温度的红外隐身材料

控制温度的红外隐身材料包括隔热材料、高发射率聚合物材料以及吸热材料。

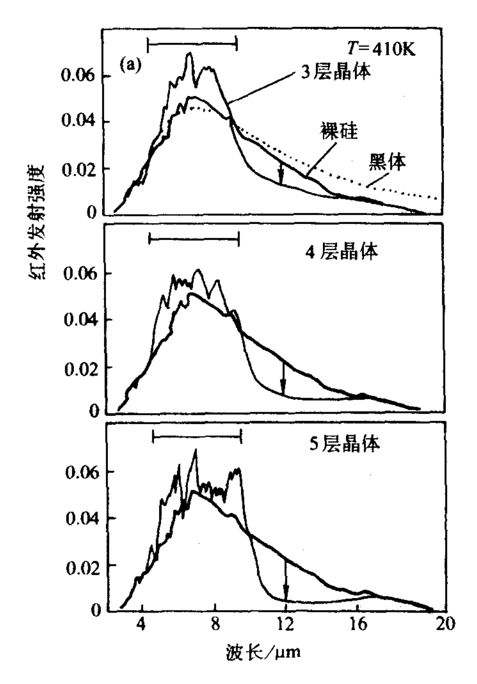
隔热材料用来阻隔被包覆物发出的热量使之难于外传，从而降低红外辐射强度。隔热材料可由泡沫塑料、粉末、镀金属塑料膜等组成。泡沫塑料能储存目标发出的热量，镀金属塑料薄膜能有效地反射目标发出的红外辐射。隔热材料的表面还可涂敷红外隐身涂料，以达到其他波段的隐身效果。

高发射率聚合物涂层施加在气动加热升温的飞行器表面上，增强飞行器的辐射散热能力，使其表面温度能迅速下降。但是，该聚合物涂层在室温时则应具有较低发射率。

吸热材料利用高焓值、高熔融热、高相变热储热材料的可逆过程，把热辐射源的温度-时间曲线拉平，有利于减少升温引起的红外辐射增强。

相变材料在发生物相转变时，伴随吸热、放热效应而引起温度变化，利用其这种特性可以从温度上对目标的热辐射





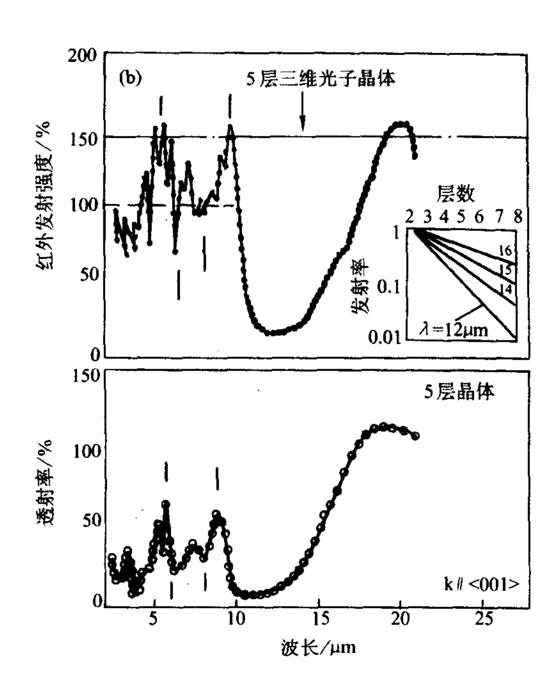


图 15.4-14 (a) 三维折射率特征调制材料及其参考样品在 410 K 温度条件下的红外热辐射谱。实线表示参考样品，虚线表示 3 层（上）、4 层（中）和 5 层（下）三维光子晶体样品，点线则表示黑体辐射理论结果；(b) 5 层三维光子晶体样品的归一化发射效率随波长的变化（上）及其透射谱（下）

能量加以控制。该相变材料体系通过将内装相变物质的胶囊埋置在泡沫状物质中，分散在织物中，或是与胶黏剂混合后用在军事目标上，通过吸收目标放出的热量，降低其热红外辐射强度。

许多无机物和有机物均可用来作胶囊壁，尤其以聚合物的使用最多。胶囊壁材料的选择取决于胶囊内装填的相变物质的物理性质，如果相变物质是亲油的，则选亲水聚合物为囊壁材料；当相变材料以水溶液形式填充时，用不溶于水的合成聚合物作囊壁材料。烷烃化合物是非常适合于制作这种胶囊的相变材料，其使用寿命长，热循环重现性好，相变吸热效果明显。在高温条件下使用时，低熔点的易共熔金属，如低熔点的焊锡，亦可用作胶囊填充物。

由相变物质填充制成的的微胶囊可以有多种使用形式，将微胶囊与红外吸收涂料或可见光伪装涂料混合后，涂覆在目标表面，形成热红外辐射吸收层，或是兼具红外和可见光作用的涂层。将微胶囊加入到液态聚合物中，然后发泡形成泡沫塑料。也可以将其加入到树脂中，然后挤压、固化成丝；或加入到可固化的树脂中，然后涂敷在纤维或其他物质上，另外微胶囊也可以加入到可发泡材料中，然后在纤维织物表面发泡成型。

2.3 红外伪装体系

红外伪装体系利用涂层的叠加与涂层上孔洞形成的明暗组合效应，可以隐藏因曝露在日光下而使其温度高于背景温度的军事目标的可见光和红外图像，以及由于内部内燃机、电力发动机、发电机或传输机产生的热量引起升温的军事目标的可见光和热红外图像，也可用来制作二维或三维的军事假目标和诱饵。下面简单介绍三色红外伪装体系和簇饰物红外伪装体系。

三色红外伪装体系由三种颜色的伪装涂层材料叠加而成，它们在红外光区分别具有低、中、高发射率，在可见光区分别为黑、绿、棕色。三种涂层的迷彩图案设计应能模拟实地背景。

1）目视呈黑色的涂层材料 A：在波长 3～14 μm 范围的发射率低于 0.45；在 3～5 μm 和 8～14 μm 红外波段发射率约为 0.1，在 0.4～0.7 μm 的可见光区具有高发射率 0.7～0.9。可选的有 NiO 和不锈钢材料。

2）目视呈绿色的涂层材料 B：为染色织物以不规则的碎片形式叠加在涂层 A 上，在红外波段有适中的发射率 0.5～0.7。

3）在涂层 B 或 C 上留有规则或任意尺寸的小孔洞，使涂层 A 部分表面露出来，其单元面积为 1～3 600 mm^2，总面积占涂层的 1%～25%。同时，在涂层 A 或 A 和 C 上还留有类似的小孔洞，使目标的部分表面露出来。将高发射率区域与低发射率区域相混合，并通过选择合适的区域面积比，可以得到在宽波段范围内变化的平均发射率，使伪装体系在红外区的平均发射率与目标所处环境在同样波段的发射率相接近。

簇饰物红外伪装体系是对原红外伪装网的改进和提高，克服了以往伪装网在实用性、耐久性、温度 P 红外信号方面存在的问题。将低发射率的丝、带物以簇状形式附着常规伪装网上，通过簇饰物在伪装目标周围产生气流而有效地散热，达到降温和抑制目标红外信号的目的。该伪装体系主要包括基本伪装网、簇状饰物、微孔以及个簇饰物固定器等。伪装网宜具有人工编织的表面，能模拟自然界覆盖物。其上草叶状附属物约数厘米长，可以向任意弯曲方向。簇状饰物由柔软且具有低发射率的聚合物薄层材料如聚酯、聚乙烯等制成。固定器由肩形部件、固定铆钉、固定环、防松杆、橡胶垫圈等组成。

通过选择簇饰物的材质和颜色，可以控制其发射率以及颜色的变化，使伪装体系与不同的背景环境相融合。通过调节簇饰物原材料的初始形状，可以改变簇饰状丝、带的长度及其下垂方向角度，从而对伪装目标周围的空气流动特征，以及伪装材料、车辆和装备的红外特征给予一定程度的控制。

3 部分红外材料的光学特性

图 15.4-15～图 15.4-40 示列出若干红外材料的透过和反射光谱特性以及它们的光学常数，供参考。



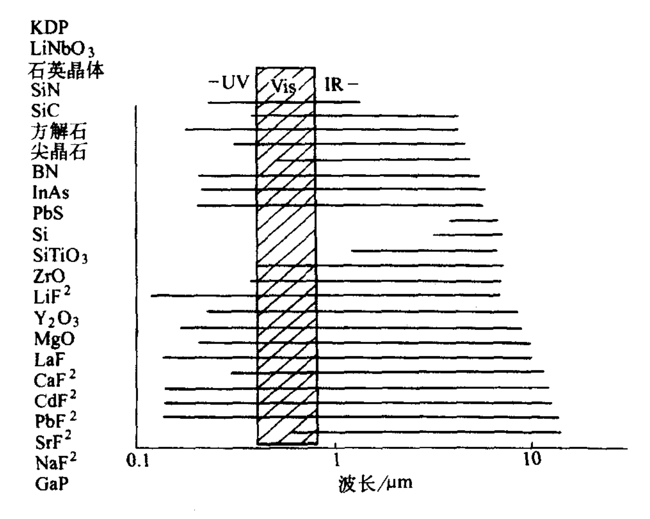


图 15.4-15 常见红外光学材料的透明区域图

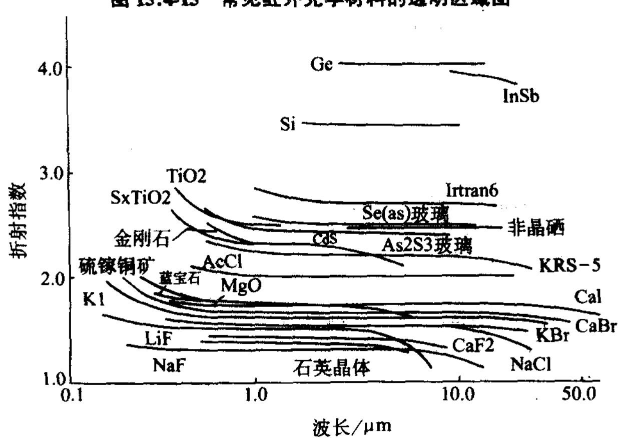


图 15.4-16 常见红外光学材料折射率随波长的关系曲线

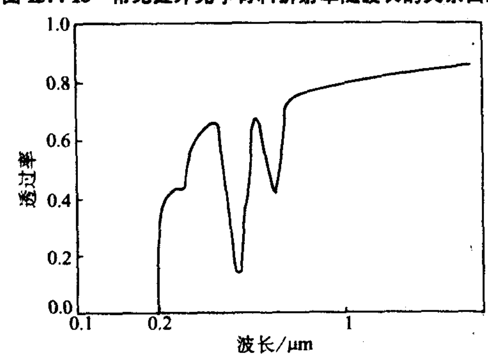


图 15.4-17 Al_2O_3 可见-近红外区的透过曲线

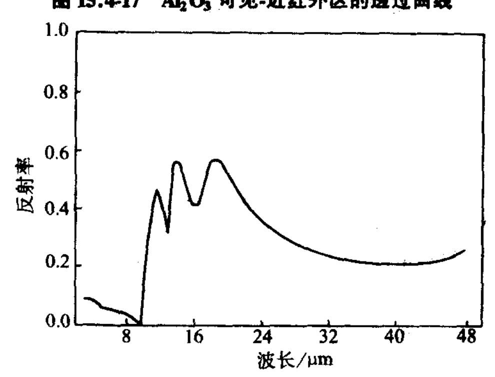


图 15.4-18 Al_2O_3 红外反射曲线

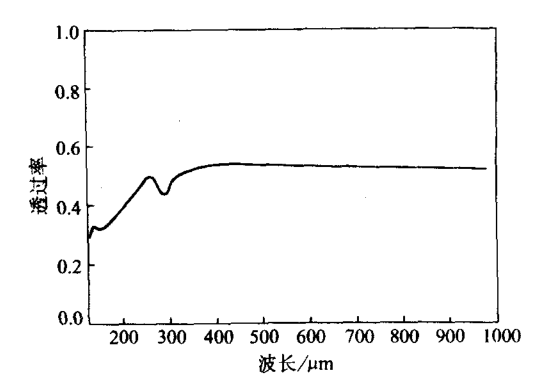


图 15.4-19 Al_2O_3 长波红外透过曲线

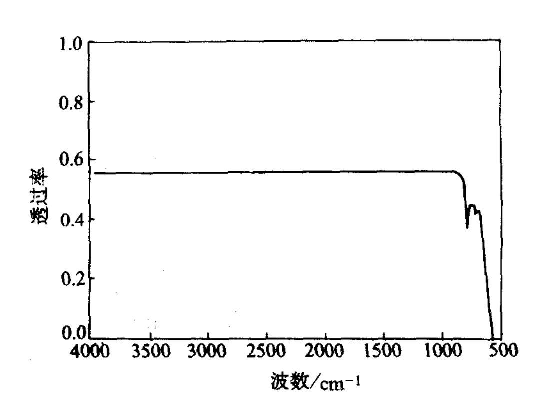


图 15.4-20 GaAs 红外透过曲线

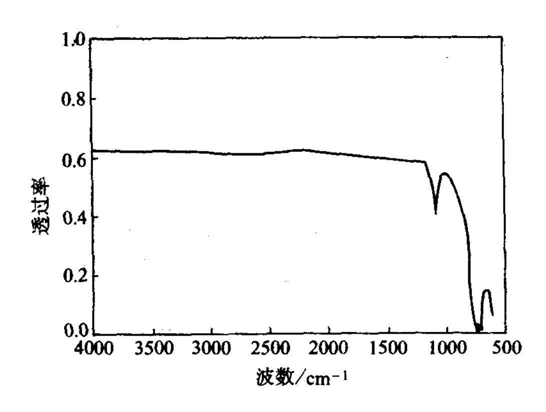


图 15.4-21 GaP 红外透过曲线

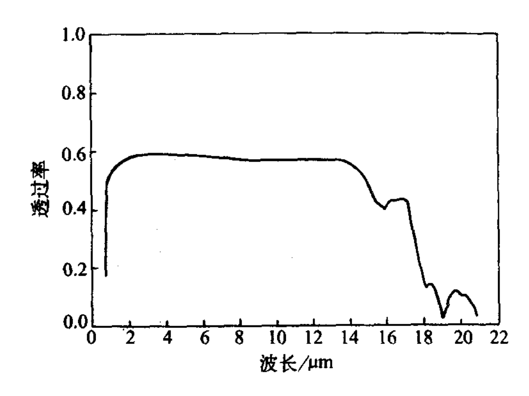


图 15.4-22 GaSe 红外透过曲线



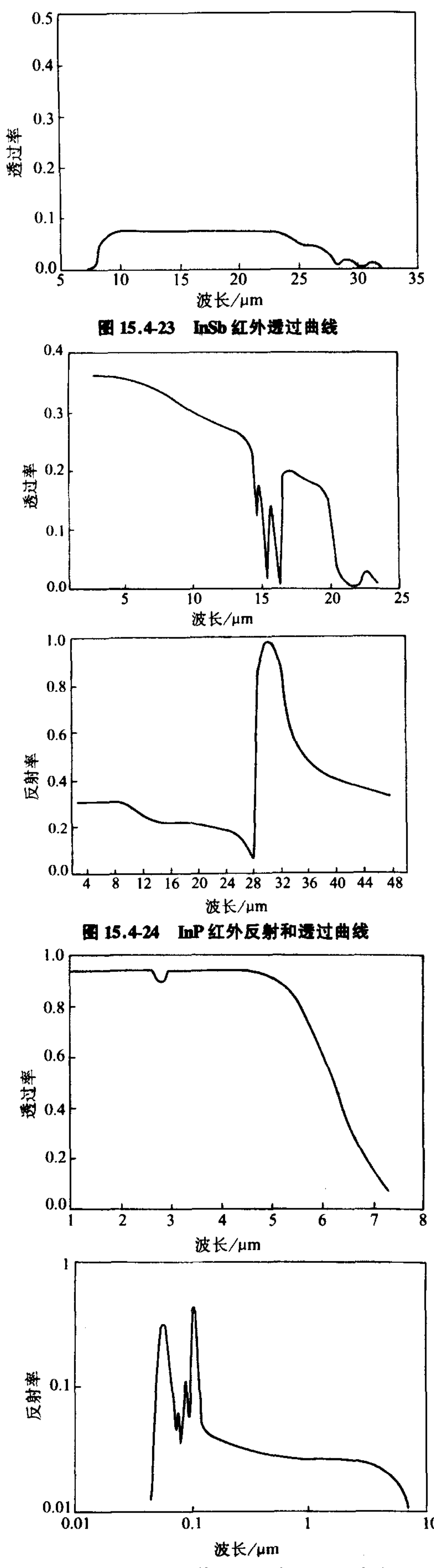


图 15.4-23 InSb 红外透过曲线

图 15.4-24 InP 红外反射和透过曲线

图 15.4-25 LiF 晶体红外透过和红外反射曲线

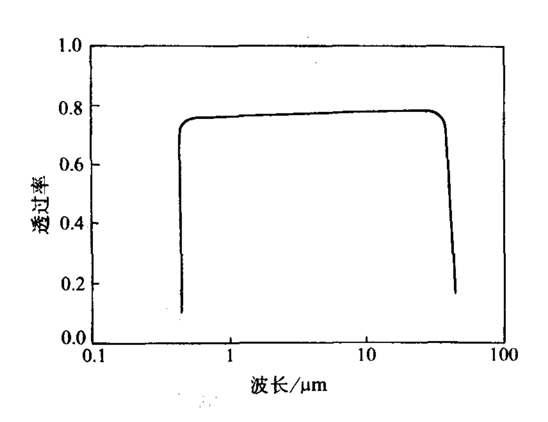


图 15.4-26 AgBr 晶体红外透过曲线

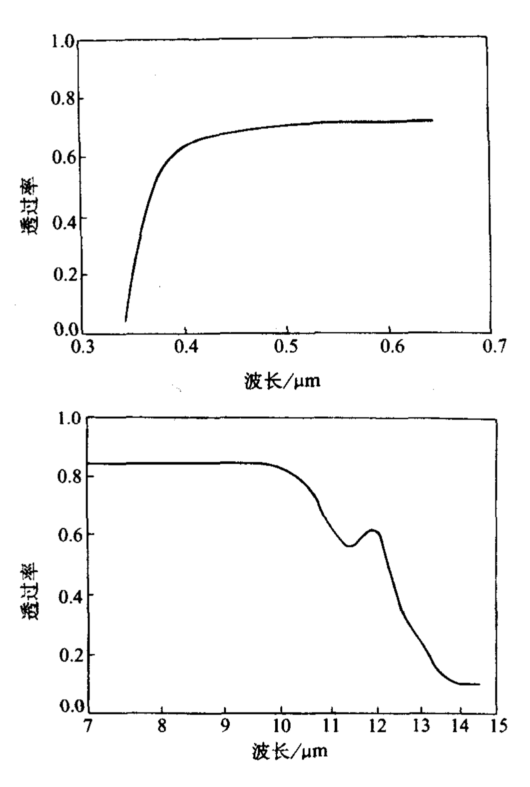


图 15.4-27 ZnS 可见-红外区透过曲线

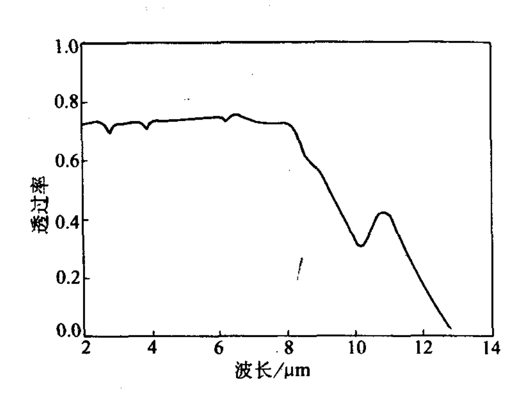


图 15.4-28 As2S3 玻璃红外区透过曲线

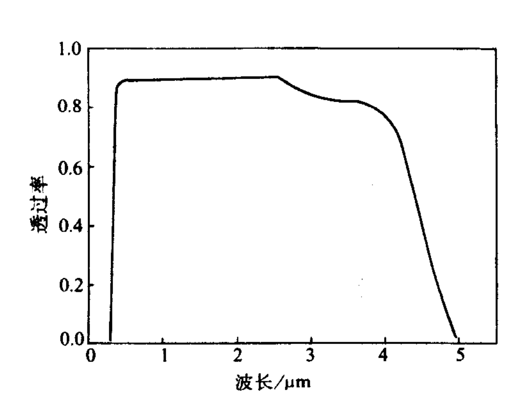


图 15.4-29　肖特 IRG N6 铝钙酸盐玻璃可见－红外透过曲线

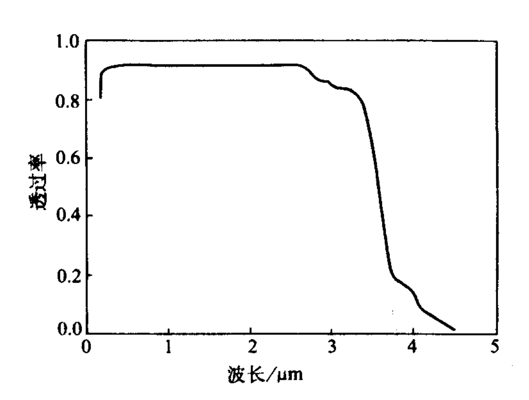


图 15.4-30　康宁 7957 红外用熔石英玻璃可见－红外透过曲线

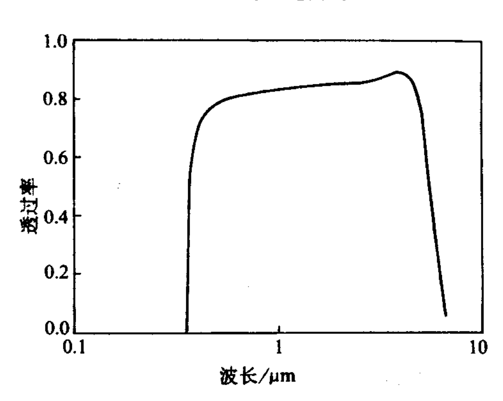


图 15.4-31　镁铝尖晶石可见-红外透过曲线

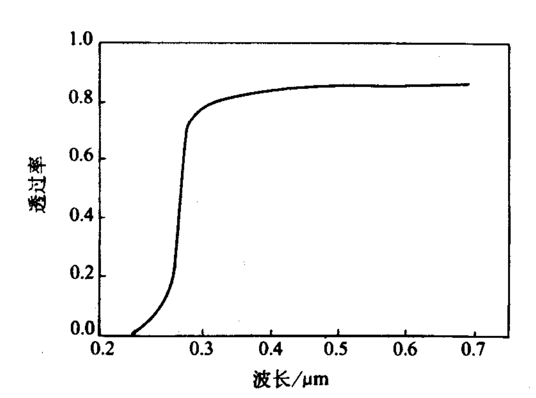
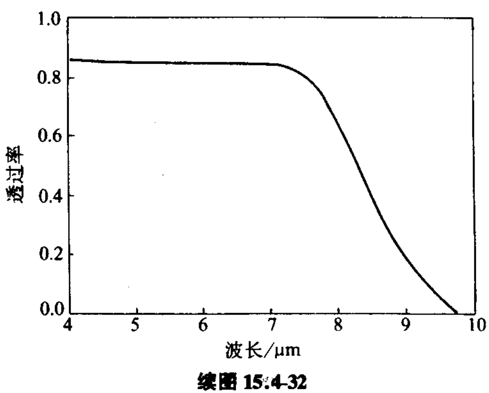


图 15.4-32　MgO 可见-红外透过曲线



续图 15:4-32

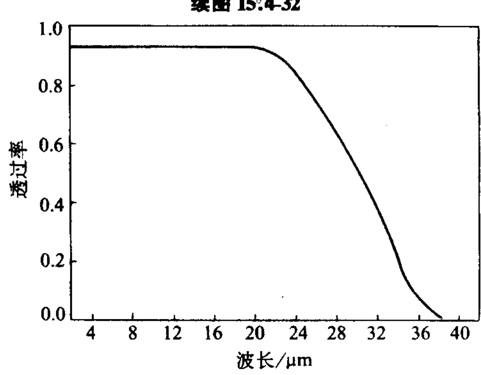


图 15.4-33　KCl 晶体红外透过曲线

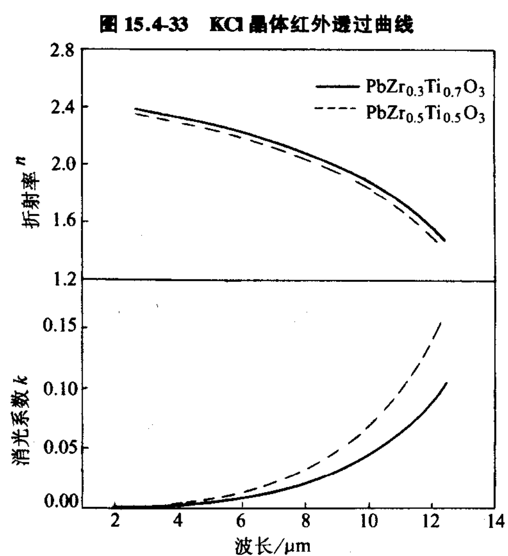


图 15.4-34　不同组分的 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ 薄膜的光学常数（折射率和消光系数）随波长变化的曲线

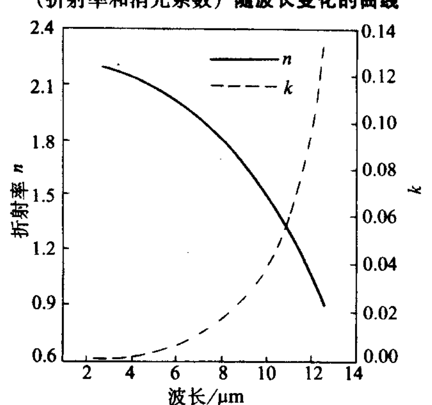


图 15.4-35　$Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ 薄膜的光学常数（折射率和消光系数）随波长变化的曲线

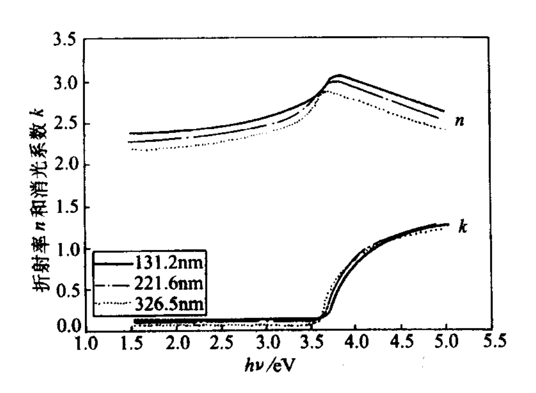


图 15.4-36　不同厚度 $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ 薄膜的光学常数（折射率和消光系数）随能量变化的曲线

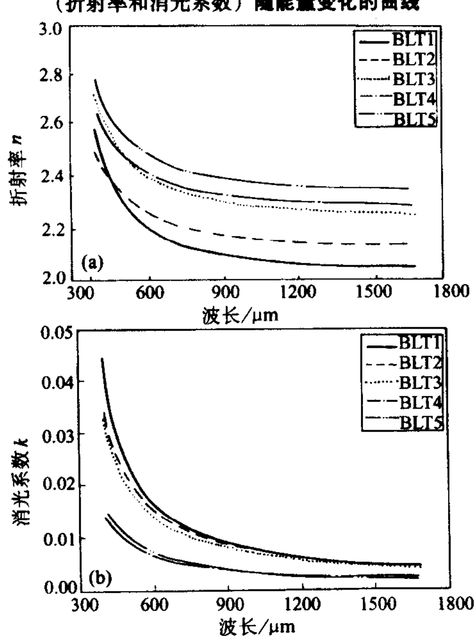


图 15.4-37　不同厚度 $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$ 薄膜的光学常数（折射率和消光系数）随波长变化的曲线

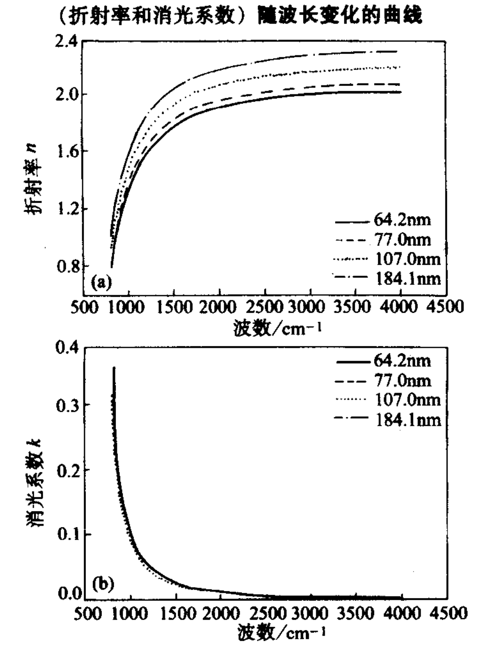
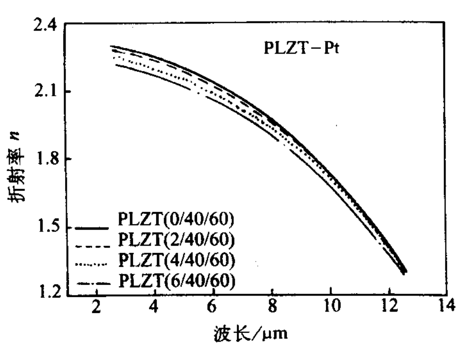


图 15.4-38　不同厚度 $BaTiO_3$ 薄膜的光学常数（折射率和消光系数）随波长变化的曲线



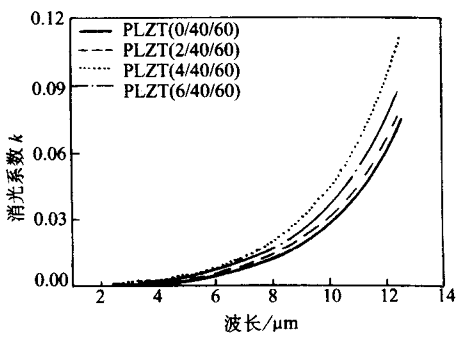
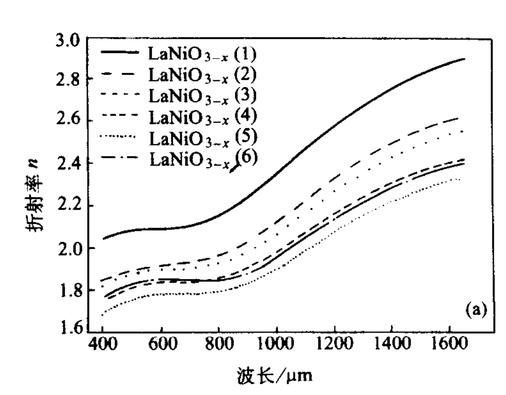


图 15.4-39　不同 La 含量的（Pb，La）（Zr，Ti）O_3 薄膜光学常数（折射率和消光系数）随波长变化的曲线



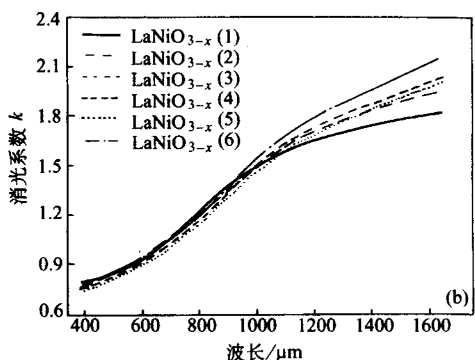


图 15.4-40　不同氧压下的 $LaNiO_{3-x}$ 薄膜的光学常数（折射率和消光系数）随波长变化的曲线

编写：黄志明（中国科学院上海技术物理研究所）
邵　军（中国科学院上海技术物理研究所）



参考文献

1 褚君浩．窄禁带半导体物理．北京：科学出版社，2005

2 汤定元，童斐明．窄禁带半导体红外探测器．见：王守武主编．半导体器件研究与进展．北京：科学出版社，1991

3 Yu P Y，Cardona M. Fundamentals of Semiconductors：Physics and Materials Properties. New York：Springer，1999

4 C. M. Hanson，H. R. Beratan and J. F. Belcher，“Uncooled infrared imaging using thin-film ferroelectrics”，Proc. SPIE 4288 (2001) 298

5 王力衡等．薄膜技术．北京：清华大学出版社，1991

6 Andrew M. Sessler，John M. Cornwall，Bob Dietz，Steve Fetter，Sherman Frankel，Richard L. Garwin，Kurt Gottfried，Lisbeth Gronlund Gerorge N. Lewis，Theodore A. Postol，David C. Wright，“Countermeasures：A Technical Evaluation of the Opeataional Effectiveness of the Planned US National Missile Defense System”，Union of Concerned Scientists MIT Security Studies Program，2000



第16篇

先进储能材料

主 编 陈立泉

编 写 陈立泉 高学平 阎 杰
李 泓 杨汉西

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第1章 概　　述

新能源是相对于煤、石油、天然气等常规能源而言的能源形式，如水能、核能、风能、太阳能、生物质能、地热能、潮汐能等等。新能源材料是新能源开发的物质基础。新能源材料包括储能器件材料和和能量转换器件材料。储能器件种类繁多，如相变储能、压缩空气储能和飞轮储能以及蓄电池储能等，本篇的先进储能材料主要是先进二次电池相关材料和储氢材料。

到2020年我国国内生产总值（GDP）要实现比2000年翻两番的总目标，要建成全面小康的社会主义国家。能源是制约经济快速发展的瓶颈。

我国2003年的能源消费总量为16.78亿吨标准煤，如果能源消费也随之翻两番的话，到2020年我国能源消费总量将达到近60亿吨标准煤！我国常规能源（指煤、石油和天然气）探明剩余可采总储量1 500亿吨标准煤，按照2020年的能源消费总量计算的话，我国的常规能源仅能够再满足25年的使用，也就是说，到2045年，我国有经济效益的并容易开采的常规能源将消耗殆尽！

在化石能源中，我国石油资源严重不足，已探明的石油储量是33～38亿吨，2003年我国原油产量是1.7亿吨，消耗石油达2.7亿吨，共进口1.1亿吨。2004年仅原油进口约1.2亿吨。我国已经成为世界第二大石油消费大国，并且已经是第一进口大国美国进口量的1/4。

能源短缺和能源安全已经成为新世纪我国全国建设小康社会和进入中等发达国家的进程中一个十分紧迫的现实问题。

靠什么办法来解决能源问题呢？

其一是大力开发可再生能源，特别是风能、太阳能和生物质能，使可再生能源在能源构成中占据重要地位。

我国拥有可供大规模开发利用的风能资源。陆地上可开发的风能资源即达2.53亿千瓦；加上近海（15 m深的浅海地带）的风能资源，全国可开发风能资源估计在10亿千瓦以上。而我国可开发水能资源量仅为3.9亿千瓦，即风能资源约是水能资源的2.5倍。我国2003年电力总装机容量为3.85亿千瓦，单靠风力发电就能轻而易举地将现有的电力生产翻上一番。风电的诸多优势中，一个重要特点是上马快，不像核电、水电的建设需要按好几年来计算，风电在有风场数据的前提下，其建设只需要以周、月来计算。即风电是可以在短时间内建成的。世界风电正在以33%甚至在部分国家以60%以上的增速发展，我国完全有可能以风电来解决电力短缺的燃眉之急。

太阳能是取之不尽用之竭的能源，地球一年接受太阳的总能量为1.8×10^{18} kW·h，是人类消耗能源的12 000倍。我国属太阳能资源丰富的国家之一，全国总面积2/3以上地区年日照时数大于2 000 h，陆地面积每年接受的太阳辐射能约等于上万个三峡工程发电量的总和。如果将这些太阳能有效利用，对于缓解我国的能源问题，减少向大气中排放二氧化碳，保护生态环境，保证经济发展过程中能源的持续稳定供应都将具有重大而深远的意义。但是它的能量密度太低，我国的科学家已经提出解决方案，值得重视。

目前，国内外太阳能利用技术不断取得进展，主要集中在直接的太阳光采集照明技术、太阳能发电技术、太阳能热利用技术。前两者对于太阳能的利用是重要方面，由于受到价格和性能方面的制约，尚难与常规能源竞争。太阳能热利用技术是可再生能源技术领域商业化程度最高、推广应用最普遍的技术之一，主要指太阳能热水器、太阳能热发电、太阳能空调、太阳房等几方面。其中只有太阳能热水器已经形成了巨大产业，而作为最可能引起能源革命、实现大功率发电、替代常规能源的太阳能光伏发电和太阳能热发电技术，在我国的发展却很滞后。

解决风电、光伏发电等的不稳定性对于电网的冲击问题应引起重视。目前，丹麦、德国的风电容量在电网中的比重可以做到30%以上，而我国的电网比较薄弱，风电在局部电网中的比重一般控制在12%以下，即使如此，仍然在一些地区出现了电网崩溃事故。

如果风电的比重超过整个电力的10%，需要进一步考虑储能问题。目前可供解决的方案有以下几种途径：

1）修建抽水蓄能发电站；

2）蓄电池储能；

3）在风能丰富地区，利用便宜的风电电解水生产氢，用氢来储存风能，再通过燃料电池发电并生产高纯度的水，这也是解决我国淡水紧缺的一个重要途径。

在三种储能方式中，最值得重视的是锂离子电池和其他先进二次电池的储能。锂离子电池有高达90%以上的充放电转化率，这比抽水储能发电站的转化效率（73%～76%）高出很多，也比氢燃料电池80%的极限发电效率还要高。抽水蓄能电站在技术上当然已完全成熟，但调控电站要受到地形和水情的制约。至于氢燃料电池技术目前并不成熟，并且其发电成本也将十分昂贵。

我国当前正在进行西部大开发。由于西部地区的分散性，仅靠“大机组、大电网、高电压”的模式去解决那里的用电问题是不够的，而必须同时开发像风力发电这样的分散供电系统，才能较好地满足地区发展对于能源的要求。我国目前没有联上电网的农村是风力发电的巨大市场，也是储能电池的市场。

因此，与大力发展风电和光伏电相配合，应大力发展储能电池。

其二是积极研发和推广电动车。

基于减少石油消耗和降低环境污染的原因，科技部于2001年底启动了电动车计划。目前电动车主要分为三种：纯电动车、燃料电池电动车和混合动力电动车。

纯电动车（BEV）是完全由二次电池（如铅酸电池、镍氢电池或锂离子电池）来提供行驶的动力。

燃料电池车（FCEV）是以氢氧燃料电池为主动力，锂离子电池为辅助动力的电动车，它的核心技术是燃料电池和锂离子电池。燃料电池是一种将氢和氧的化学能通过电化学反应直接转换成电能的装置。但是由于它的功率密度比较低，为了满足瞬时加速和启动要求，需要用锂离子电池或其他二次电池作辅助动力。实际上是燃料电池＋二次电池的混合动力车（电电混合）。

混合动力电动车（HEV）是把内燃发动机和电动机结合起来驱动汽车，内燃发动机为主，电动机组为辅（油电混合）。这种混合动力装置既发挥了发动机持续工作时间长，动力性好的优点，又可以发挥电动机无污染、低噪声的长处，二者取长补短，可节油30%～50%，减少CO_2排放50%和No_x排放90%。

配合EV和HEV的产业化，也应大力发展绿色二次动力电池。

当前成熟的绿色二次电池主要是镍氢电池和锂离子



电池。

镍氢电池的关键是储氢合金材料，锂离子电池的关键材料是储锂材料。这两种电池都是绿色二次电池。小功率电池都已实现产业化，镍氢电池正在取代对环境有害的镍镉电池，锂离子电池已在通信、笔记本电脑获得广泛应用，正在占据消费电子和无绳工具市场。无论是小功率镍氢电池，还是小功率锂离子电池，都面临着性能进一步提高和成本的降低，以增强市场竞争力。其关键是研究开发出新的储氢材料和储锂材料。

对于动力电池，要求更高。适合小功率电池的材料，未必适于动力电池。电动车电池有三项基本要求：一要安全性好；二要成本低；三要性能好。在性能方面，BEV要求能量密度要高，HEV和FCEV要求功率密度要高。以锂离子动力电池为例予以说明。

1）安全性十分重要。一辆HEV的电池组容量是几千瓦时，这种大电池组万一出现安全事故，后果不堪设想。要解决安全性原材料是关键，比如，正极材料必须用改性$LiMn_2O_4$或$LiFePO_4$。而目前小功率电池广泛使用的$LiCoO_2$是不能使用的。现在广泛使用的小功率电池的电解液含可燃的有机溶剂，为了提高安全性，必须研制有阻燃性的电解液。电池隔膜微孔也必须有受热后的自封闭机制，一旦因内部短路而温度过高，隔膜的微孔迅速关闭，以阻挡Li^+通过，使电池内阻急剧增大，阻止电池反应继续进行，以免安全事故的发生。

2）成本必须低廉。目前锂离子电池的成本比铅酸电池高3～4倍，略低于镍氢电池，从所用的原材料看，还有很大的降价空间。从成本考虑正极材料也必须使用$LiMn_2O_4$。对$LiFePO_4$更应十分关注，它不仅安全性好，而且是更为廉价的正极材料。

3）电池性能特殊要求。HEV对电池的要求和EV对电池的要求大不一样，主要差别如表16.1-1所示。

用目前作小功率锂离子电池的材料不可能制备出性能符合HEV要求的电池。必须根据HEV的要求，研究动力电池的关键材料。

表16.1-1　HEV和EV电池性能的差异

项目	HEV电池性能要求	BEV电池性能要求
能量密度/$Wh\cdot kg^{-1}$	60～70	100
功率密度/$W\cdot kg^{-1}$	1 000～1 500	150～200
循环寿命/次	5万～15万	500～1 000

"氢能经济"是人类的梦想，但是"氢能经济"时代的到来需要有几个先决条件：①制氢技术的突破；②燃料电池在经济上有竞争力；③储氢技术的进步，主要解决储氢的能量密度和安全性、经济性等问题；④氢燃料配送的基础设施构建。

对氢的制造、运输和储氢等几个环节都涉及材料问题。仅以氢氧燃料电池的储氢为例，说明材料研究和开发的重要性。

目前氢氧燃料电池普遍采用高压气瓶储氢，最高压力为35 MPa，最大行驶距离达到350 km。虽然车辆的加速性能和低噪声令人高度满意，但行驶距离比燃油动力车逊色。为了达到与燃油车一次加燃油可行驶500 km相同的指标，必须开发车载70 MPa的超高压容器。虽然由于质量比的原因，储氢材料作为燃料电池车的氢源目前还有困难，但作为燃料电池车车载高压氢瓶的氢供应源，却是一个十分诱人的选择。随着温度的改变，储氢合金的平衡氢压呈指数变化，因而可以利用温度的变化实现氢气的高压和超高压压缩。例如，选择合适的储氢合金，当温度由室温升到150～160℃时，平衡氢压就从0.1 MPa升至100 MPa，用储氢材料作为工作介质，只需调整温度即可实现氢气的压缩。

解决能源问题的关键是能源材料的突破。新能源材料是实现新能源的转化和利用的关键，是发展新能源的核心和基础。先进储能材料既是现阶段大力发展和普及可再生能源的前提，也是未来发展氢能经济的先决条件。

编写：陈立泉（中国科学院物理研究所）

第 2 章　金属氢化物和金属氢化物-镍二次电池

氢能是最清洁的二次能源，储氢材料的发现、发展及应用促进了氢能的开发与利用。利用储氢材料的可逆储放氢性能及伴随的热效应和平衡压特征，可以进行化学能、热能和机械能等能量交换，具体可以用于氢的高效储运、电池的负极材料、高纯氢气的制备、热泵、同位素的分离、氢压缩机和催化剂等，从而形成一类新型功能材料。其中，金属氢化物-镍二次电池的商业化是储氢材料研究成果最有经济价值的突破。本章主要讨论了金属氢化物-镍二次电池的储氢合金负极材料和$Ni(OH)_2$正极材料的基本特征、电化学反应以及结构性能。

1　金属氢化物-镍二次电池简介

金属氢化物-镍二次电池，一般用符号 MH/Ni 表示。MH/Ni 电池具有高能量密度（比镉/镍电池高约 1.5～2 倍）、高功率密度、无污染、低记忆效应、高安全性、长寿命和优异的耐过充放电能力等优点，其标称电压为 1.2 V，与镉/镍电池具有互换性，是镉/镍电池理想的替代品。作为一种绿色二次电池，MH/Ni 电池是一种可循环使用的高效洁净新能源，是综合缓解能源、资源和环境问题的一种重要技术途径。特别是近年来随着便携式电子产品、电动车辆、航空航天与国防装备的电源系统，以及光伏储能、储能调峰电站、不间断电源等众多应用领域的迅速发展，更加显示出 MH/Ni 电池对当今社会可持续发展的重要作用。

1.1　金属氢化物-镍二次电池结构和充放电机理

金属氢化物-镍二次电池（图 16.2-1）的正极活性物质为氢氧化镍$Ni(OH)_2$，负极活性物质为储氢合金，电解质是碱性水溶液，其基本电极反应为

正极：$Ni(OH)_2 + OH^- \underset{放电}{\overset{充电}{\Longleftrightarrow}} NiOOH + H_2O + e$

$E_0 = 0.490$ V（相对于 SHE）

负极：$M + H_2O + e \underset{放电}{\overset{充电}{\Longleftrightarrow}} MH + OH^-$

（M 及 MH 分别代表储氢合金及相应的金属氢化物）

$E_0 = -0.828$ V（相对于 SHE）

总反应：$Ni(OH)_2 + M \underset{放电}{\overset{充电}{\Longleftrightarrow}} NiOOH + MH$

$E_0 = 1.318$ V

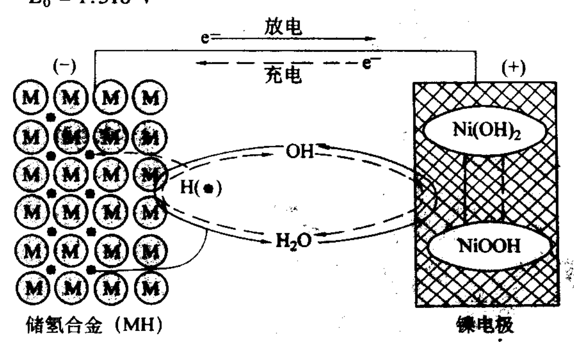


图 16.2-1　MH-Ni 电池的工作原理示意图

电池的充放电过程可以看作是氢原子或质子从一个电极移到另一个电极的往复过程。在充电过程中，通过电解水在电极表面上生成的氢不是以气态分子氢形式逸出，而是电解水生成的原子氢直接被储氢合金吸收，并向储氢合金内部扩散，进入并占据合金的晶格间隙中，形成金属氢化物。在充电后期正极有氧气产生并析出，O_2 透过隔膜到达负极区，与负极进行反应复合生成 H_2O，其反应为

正极：$4OH^- \Longleftrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$

负极：$4MH + O_2 \Longleftrightarrow 4M + 2H_2O$

电化学反应：$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Longleftrightarrow 4OH^-$

在过充电过程中，对于理想密封电池，正极上产生的 O_2 很快地在负极上与氢反应生成 H_2O。MH-Ni 电池的失效在很大程度上是由于负极对氧气复合能力的衰减，导致电池内压升高，迫使电池安全阀开启，产生漏气、漏液现象。

在过放电时，当电压接近 −0.2 V，在正极上产生氢，使内压有少量增加，但这些氢很快与负极反应，反应式为

正极：$H_2O + e^- \Longleftrightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$

负极：$\frac{1}{2}H_2 + M \Longleftrightarrow MH$

$OH^- + MH \Longleftrightarrow H_2O + M + e^-$

在 MH/Ni 电池设计时，一般采用正极限容、负极过量，即负极的容量必须超过正极。否则，过充电时，正极上会析出氧，从而使合金被氧化，造成负极片的不可逆损坏，导致电池容量及寿命骤减；过放电时，正极上会产生大量氢气，造成电池内压上升。所以，一般负正极的设计容量比为 1.5 左右。目前商品 MH-Ni 电池的形状有圆柱形（图 16.2-2）、方形、口香糖式和扣式等多种类型。

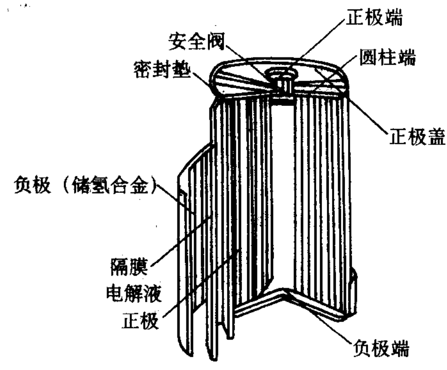


图 16.2-2　圆柱 MH-Ni 电池结构示意图

1.2　金属氢化物-镍二次电池应用

AA 型 MH-Ni 电池额定容量从 1990 年的 1 050 mA·h 提高到目前的 2 500 mA·h 左右，电池的重量能量密度也相应从最初的 50 W·h/kg 上升为接近 100 W·h/kg，同时电池成本已降低至最初的 1/3。目前市场上销售的 MH/Ni 电池主要采用稀土镍系储氢合金作为负极材料，电池容量的提高主要体现在球形氢氧化镍正极材料容量的增加，为储氢合金负极材料的有效填充节省出一定空间。同时新型储氢材料、泡沫镍、纤维镍和特种镀镍穿孔钢带集流体的采用，活性物质的干法工艺有效填充，正负极合理匹配，电池整体设计与制造技术的进步也促进了电池综合性能的逐步提高。图 16.2-3 为适合高功率 MH-Ni 电池用 3D 和准 3D 储氢合金电极截面结构示意图。

20 世纪 90 年代，世界各主要发达国家和我国均加快了 MH-Ni 电池的产业化进程。其中，日本 MH-Ni 电池的产业化进程进展最为迅速，1998 年小型的 MH-Ni 电池总产量达 6.4 亿只，2000 年则提高到 10 亿只。我国在 2004 年 MH-Ni 电池

的出口量超过了6.7亿只。MH-Ni电池顺应了化学电源环保化、轻型化、便携化和高能化的应用趋势，因而得到了快速发展。特别是电池的高比能量使其在移动电话、笔记本电脑等领域内具有较大的竞争力。但MH/Ni电池在小型二次电池市场竞争中面临镉/镍电池和锂离子电池的双重夹击。在价格方面镉/镍电池占据一定优势，在比能量方面MH/Ni电池逊色于锂离子电池。在与镉/镍电池的竞争中，MH/Ni电池通过规模化生产，降低了生产成本，逐步取代了部分镍镉电池市场。为了与锂离子电池进行竞争，MH/Ni电池正在向高容量化方向发展。电动工具用电池市场庞大，但其长期以来一直被高倍率型的镉/镍电池所垄断，由于环境因素制约和政策引导，镉/镍电池将被迫逐步退出电动工具市场，这为MH/Ni电池提供了一个较大的市场发展空间。电动工具用MH/Ni电池主要根据电动工具的规格集中发展Sc型电池，电池性能的关键是要满足10~20C的高速放电特征。

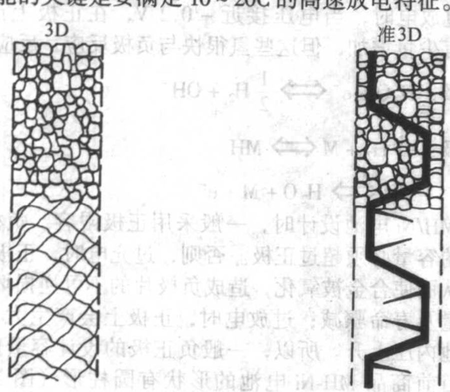


图16.2-3 适合高功率MH-Ni电池用3D和准3D储氢合金电极截面结构示意图

动力电池是MH/Ni发展的一个重要方向。日本松下电池公司推出的动力电池与丰田动力车辆相匹配，逐步占领动力车市场。高功率型动力电池主要针对混合动力汽车（HEV），其正极初期采用烧结式镍正极，目前采用球形氢氧化镍，集流体为特种镀镍穿孔钢带，电极厚度明显降低，以保证较高的功率输出性能，而电池容量和能量密度置于从属地位。1997年松下电动车能源公司开发的动力D型6.5 A·h MH-Ni电池（图16.2-4）已成功应用于丰田汽车公司的混合动力汽车（Prius），2000年松下电池公司开发的方形6.5 A·h MH-Ni动力电池（图16.2-5）又配备了丰田汽车公司的新型混合动力汽车（New Prius）投入市场。与D型6.5 A·h MH-Ni相比，方形6.5 A·h MH-Ni内阻较低，主要体现在电池组模块采用内连接方式，用于连接电池的部件减少，缩短了电流流过路径。同时，电池组模块采用塑料外壳，模块两面呈凹凸结构，利于电池组模块组装后的气流通过。装车实验表明，与圆柱形电池包相比，在保持相同容量的前提下，方形电池组模块包分别在体积和重量上减少了40%和20%。近期，日本推出的新型方形6.5 A·h MH/Ni电池比功率达到1 300 W/kg，其最大特色是采用最新的电极材料以及新开发的电池连结构造，使内部电阻大幅降低，并且透过积层电极群结构的改进，使其寿命可靠性更加提高。新款Prius混合动力汽车节能效果达到每升燃料的行驶距离为35.5 km。松下电动车能源公司为和丰田汽车的增产相对应，计划在2005年3月将混合动力车用电池组的生产能力扩大到年产30万只。高容量和高能量密度型动力电池主要应用于纯电动汽车，正极采用球形氢氧化镍，并添加Y_2O_3来改善充电效率，隔膜选用亲水性处理的聚丙烯隔膜。丰田汽车公司普通电动汽车（EV，RAV4）用方形电池组容量为95 A·h，超小型电动汽车（e-com）用方形电池组容量为28 A·h。各种电池组性能参数见表16.2-1。美国Ovonic公司最近报道了多组分和多相（C14和C15）无序合金，合金表面由于选择腐蚀而形成高催化活性的金属镍，表面电荷反应电阻明显减少，由此合金组装的C型MH/Ni电池（4 A·h）在35℃下的高功率输出达1 057 W/kg（10C倍率，10 s），但电池尚未进入商业化市场。

表16.2-1 松下动力Ni-MH电池组基本性能参数

项目	圆柱形（D型）	方形	新方形	EV-95	EV-28
标称电压/V	7.2	7.2	7.2	12	12
额定容量/A·h	6.5	6.5	6.5	95	28
比功率/W·kg^{-1}	800	1 000	1 300	200（80% DOD）	300（80% DOD）
比能量/W·h·kg^{-1}	40	46	46	63	58
寿命	>12万km(35℃)	>30万千米(35℃，偏离SOC15%)		>1 000（80% DOD）	>1 000（80% DOD）
尺寸/mm	35(D)×384(L)	19.6×106×275	19.6×106×285	116×175×388	75×110×388
质量/kg	1.09	1.05	1.04	18.7	6.0

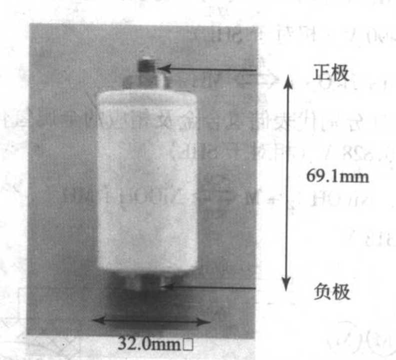


图16.2-4 动力型D型6.5 A·h MH-Ni单体电池图

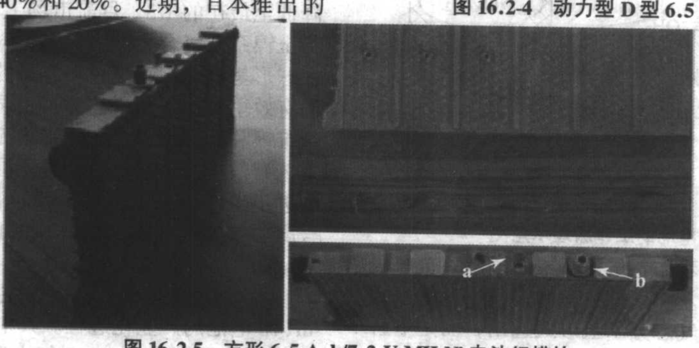


图16.2-5 方形6.5 A·h/7.2 V MH-Ni电池组模块

（a为热孔，用于检测电池组模块内部电解液的温度；b为氢气阀门，用于产生气体条件下氢气的释放）



2　储氢合金的基本特征

二元储氢合金（或金属间化合物）基本上是在 1970 年前后相继被发现的。这些二元储氢合金可分为 AB_5 型（稀土系合金如形成 $LaNi_5H_6$）、AB_2 型（Laves 相合金如形成 $ZrV_2H_{4.8}$）、AB 型（钛系合金如形成 $TiFeH_{1.9}$）和 A_2B 型（镁基合金如形成 Mg_2NiH_4）。其中 A 为氢化物稳定性元素（发热型金属），B 为氢化物不稳定性元素（吸热型金属），A 原子半径大于 B 原子半径。氢在金属和合金中比液态氢的密度高，氢能够在相对温和的条件下可逆吸放，并且伴随热的释放与吸收。实验检测和计算模拟证明氢主要以原子形式存在，部分带有负电荷。在合金晶格中存在 6 配位的八面体间隙和 4 配位的四面体间隙，在吸氢时氢原子进入晶格占据八面体间隙或和四面体间隙，氢原子在八面体和四面体的分布取决于合金的种类和结构。氢的进入一般遵循填充不相容规则，即两个共面的四面体或和八面体间隙不能同时被氢原子占据。同时，氢在间隙的占据状态也取决于间隙的几何因素和间隙周围金属原子的电子分布状态及电负性因素。氢进入合金晶格的间隙位置后，一般原合金的晶型结构保持不变，但会造成合金晶格的膨胀。储氢后合金体积膨胀率（$\Delta V/V$）与氢浓度成正比，其比例系数因合金种类与结构而有所差异。氢占据储氢合金的晶格间隙后，储氢合金晶格中的 A 原子和 B 原子不再直接接触，而出现 A-H 界面和 B-H 界面，合金氢化物的生成焓可经验型地表示为：$\Delta H\ (AB_nH_{2m}) = \Delta H\ (AH_m) + \Delta H\ (BH_m) - \Delta H\ (AB_n)$。该经验关系式表明了合金稳定性和氢化物稳定性之间的“可逆稳定性”原则，即合金越稳定，其氢化物就越不稳定。可以利用该原则并采用部分置换元素的途径来选择设计合金的稳定性。

金属-氢体系的相平衡，一般用金属氢化物的吸放氢平衡压力、组成和温度曲线，即 PCT 曲线来表示。PCT 曲线具有以下特征：氢最初以间隙方式进入金属（或合金）晶格内形成固溶体（通常称 α 相），氢在固溶体中的分布是随机分布的，固溶体的溶解度与其氢平衡压的平方根成正比。在一定温度和压力条件下，氢进一步溶入并达到饱和，导致金属氢化物（通常称 β 相）的形成，氢在 β 相中基本上是均匀分布的。在某些储氢合金中还可以进一步形成第二种氢化物相（通常称 γ 相）。根据 Gibbs 相律，在两相间（α + β）存在氢的平台压（图 16.2-6）。两相间氢的平台压与金属氢化物的热力学参数的关系符合 Van't Hoff 方程：

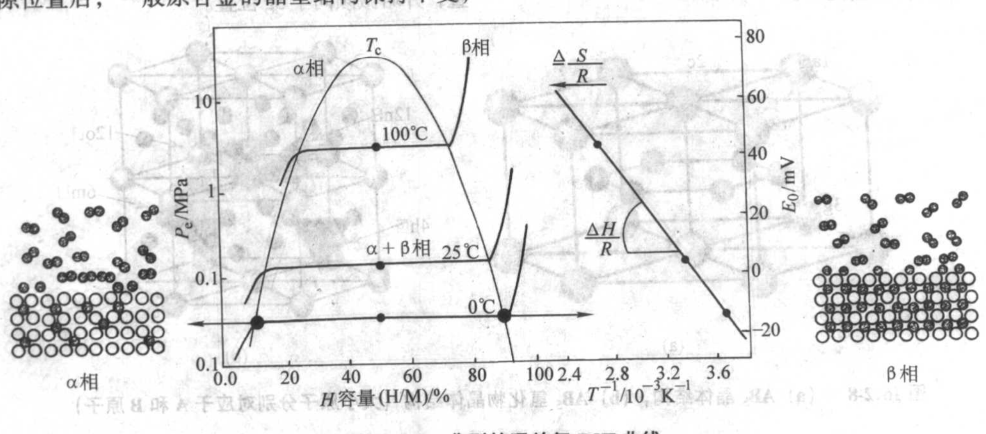


图 16.2-6　典型的吸放氢 PCT 曲线

$$\ln\left(\frac{p_e}{p_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

其中，ΔH 和 ΔS 分别为反应的标准焓变（单位为 kJ/mol H_2）和标准熵变（单位为 J/mol H_2）；p_e 为氢平台压；p_0 为 1 标准大气压。在很大的温度范围内，$\ln(p_e/p_0)$ 与 $1/T$ 成严格的线性关系，由此可求出标准焓变和标准熵变。ΔH 为负值时反应为放热反应。ΔS 主要取决于气体氢的存在，作为近似值，设 $\Delta S \approx -S_{H2}^{0}$，氢的绝对熵 S_{H2}^{0} 在 298 K 时为 130.4 J/(mol·K)。

可逆吸放氢过程中出现的平台压是储氢合金进行能量转换的关键。氢的可逆吸收/释放主要包括分子表面吸附/脱附、分子解离/化合、原子体相扩散等反应历程。氢在储氢合金中的固相扩散多属于间隙机制，即扩散原子在点阵的间隙位置跃迁而导致的扩散。氢在合金扩散的动态过程中还伴随着相变，并出现相界面的移动。氢的可逆储放可以采用氢气与合金的直接反应（称气固反应）和水溶液电解质中的电化学反应两种方式进行。

3　储氢合金电极材料

储氢合金作为 MH-Ni 电池的负极材料应用，是由于其具有独特的储氢和电化学反应双重功能（如图 16.2-7 所示）。储氢合金作为 MH-Ni 电池的负极材料的应用一般需要具备以下主要特征。

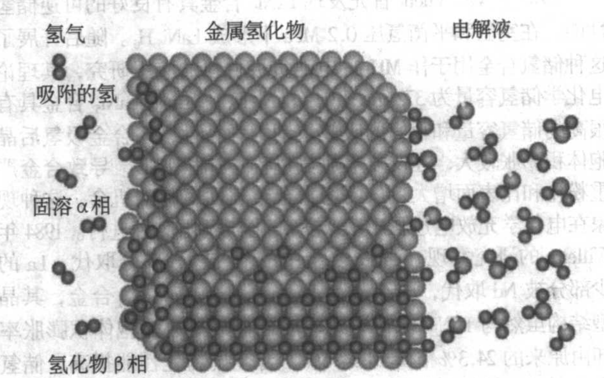


图 16.2-7　金属间隙中氢原子、表面氢分子模型
（氢原子来自于物理吸附的氢分子或溶液中水分子的解离）

1）储氢合金的可逆储氢容量较高，平台压力适中（0.01 ~ 0.5 MPa），对氢的阳极氧化具有良好的电催化性能。储氢合金理论电化学储氢容量可以由气固储氢容量计算得出，n 为储氢合金中金属原子数，F 为 Faraday 常数，H/M 为气固可逆储氢容量（摩尔比），M_W 为合金式量。$C\ (\text{mA·h/g}) = \frac{nF\ (\text{H/M})}{3.6M_W}$。在一定温度、电流密度及终止电位条件下，可测得储氢合金的放电容量。一般取 5 小时率，即 0.2C 率的放电容量为标称容量。但是在实际测定中，由于各种极化的影响，实际测定得的储氢合金电化学容量均低于理论容量。



2）在氢的阳极氧化电位范围内，储氢合金具有较强的抗氧化性能。

3）在强碱性电解质溶液中，储氢合金组分的化学状态相对稳定。

4）在反复充放电循环过程中，储氢合金的抗粉化性能优良。

5）储氢合金具有良好的电和热的传导性。

6）合金的成本相对低廉。

储氢合金电极在碱性电解液中的电极反应主要包括以下反应。

1）氢在储氢合金与电解液界面的电化学吸附-脱附反应过程（Volmer反应）

$$M + H_2O + e \Longleftrightarrow MH_{ads} + OH^-$$

2）氢在储氢合金内的固相传输过程

$$MH_{ads} \Longleftrightarrow MH_{abs}\ (\alpha) \Longleftrightarrow MH_{abs}\ (\beta)$$

储氢合金表面吸附的原子氢（MH_{ads}）逐步向合金体相扩散形成固溶α相（MH_{abs}），随着氢浓度的增加，固溶α相吸收的氢逐步转化成β相氢化物。

3）氢在储氢合金表面析出过程

$$2MH_{ads} \Longleftrightarrow M + H_2$$

$$MH_{ads} + H_2O + e \Longleftrightarrow M + H_2 + OH^-$$

合金表面吸附的氢原子进行化学（Tafel反应）和电化学（Heyrovsky反应）复合反应，导致氢以气体的形式析出。

3.1　稀土系 AB_5 型储氢合金电极材料

稀土镍系 AB_5 型合金为 $CaCu_5$ 型六方结构（图16.2-8），$LaNi_5$ 合金的La占据1a（0，0，0）等价位置，Ni分别占据2c（1/3，2/3，0）和3g（1/2，0，1/2）等价位置。金属元素替代可以发生在La和Ni位置，一般4f稀土元素可以在1a位置上进行全部浓度范围内的固溶替代，而对镍的替代则限定在特定浓度范围内有限的金属元素（主要为金属氢化物不稳定性元素）。一般在合金多元替代中，具有较大原子半径的元素优先占据3g位置，而与镍原子半径相近的元素随机分布在两种位置。氢优先占据4种不同的间隙位置：4h（B_4）、6m（A_2B_2）、12n（AB_3）和12o（AB_3）。在 $LaNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}$ 合金中，Rietveld精细结构分析显示，Al和Mn只占据3g位置，而Co分布在2c和3g位置，并略微倾向于3g位置。

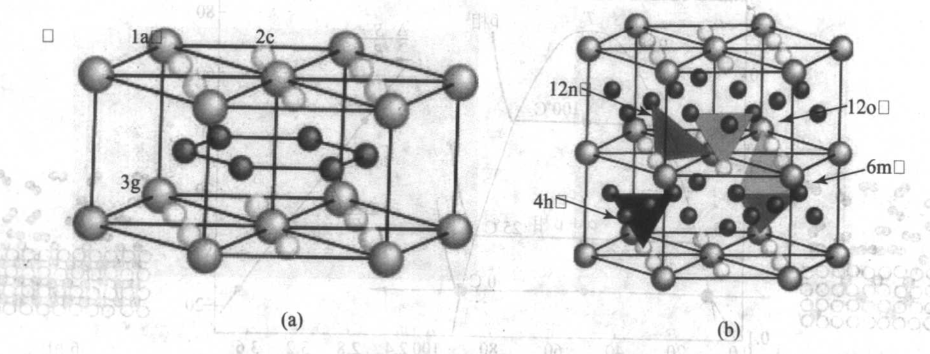


图16.2-8　（a）AB_5 晶体结构，（b）AB_5 氢化物晶体结构（大小原子分别对应于A和B原子）

1970年Van Vucht首先发现 $LaNi_5$ 合金具有良好的可逆储氢性能，在室温和平衡氢压0.2 MPa下形成 $LaNi_5H_6$。随后开展了这种储氢合金用于作MH-Ni电池负极材料的应用研究，其理论电化学储氢容量为372 mA·h/g（$LaNi_5H_6$）。虽然 $LaNi_5$ 合金具有很高的储氢容量和很好的吸放氢动力学特性，但合金吸氢后晶胞体积膨胀较大，在反复吸放氢过程中晶格变形，导致合金严重粉化和比表面增大，从而增大合金表面氧化的机会，这种现象在电化学充放电过程中表现为粉化与氧化交替进行。1984年Willems的研究发现，$LaNi_5$ 合金中的Ni被Co部分取代，La的少部分被Nd取代，即组成为 $La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.5}Co_{2.4}Si_{0.1}$ 合金，其晶型结构虽然与 $LaNi_5$ 保持一致，但合金吸氢后晶胞体积膨胀率却由原来的24.3%下降到14.6%，合金抗粉化性能提高，储氢合金电极材料的长期循环稳定性得到改善。同时，研究也发现富Co（10%，质量分数）储氢合金在充电过程中出现中间γ氢化物相的过渡态。该中间γ氢化物相为亚稳态形式且仅存在于α和β相的界面，中间相的出现导致不连续的体积膨胀（α→γ，γ→β，见图16.2-9），有利于降低晶粒间的应变和合金的裂化，限制合金的循环衰变过程和腐蚀过程。在多元合金中，由于β氢化物相的宽化，中间γ氢化物相常难以检测到。1988年Ogawa研究认为，解决储氢合金电极材料的商业化的途径之一可通过降低Co的含量，并用混合稀土取代单一的La和Nd。采用的混合稀土有富铈混合稀土和富镧混合稀土，其优点是资源丰富，成本较低。目前厂家生产MH-Ni电池多采用 $MmNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}$ 或与其相近的合金组成，合金电化学储氢容量达320 mA·h/g左右。

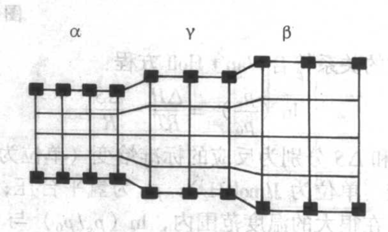


图16.2-9　α相→γ相→β相转化的界面特征示意图

为改善MH-Ni电池的性能，人们对稀土镍系 AB_5 型储氢合金的各种金属替代、表面修饰、制备技术和热处理影响等因素进行了大量探索，研究呈现多样化。其中，非化学计量双相或多相储氢合金研究具有显著特色。1991年Notten在 $La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.9}Mo_{0.1}Co_{2.4}Si_{0.1}$（$AB_{5.5}$）合金的显微分析中发现，合金呈现"双相"特征，其体相"标准合金"组成为 $La_{0.77}Nd_{0.23}Ni_{2.75}Co_{2.06}Si_{0.11}$（$AB_5$），第二相合金为具有β-W型结构的 $MoCo_3$ 合金，该合金具有高的电催化活性。少量具有高催化活性的第二相合金均匀修饰在主相合金表面，电极因此具有高的交换电流密度，从而改善合金的高倍率放电性能。同样，$MoNi_3$ 和 WNi_3 合金也被证明是具有高电催化活性的合金。Tadokoro在 $MmNi_{3.0}Co_{0.95}Mn_{0.57}Al_{0.19}B_{0.09}$（$AB_{4.85}$）的非化学计量含硼合金中发现，硼存在于第二相合金 $MmCo_4B$ 中。该合金电极具有较好的高倍率放电性能，也是由于具有高电催化活性的第二相合金存在。深入研究发现，高催化活性相不仅可以促进合金表面的电荷转移过程，而且掺硼

合金中丰富的相界面有利于氢的扩散。因氢的扩散速度是控制电极反应速度的重要因素之一，提高氢的扩散能力可改善合金的高倍率性能和低温放电性能。但掺硼合金的电化学储氢容量偏低，仅适合特种电池的性能要求。研制稀土镍系双相或多相储氢合金，首先需要确保主相的高容量和长寿命性能。

近期对 AB_5 型高容量储氢合金的研究呈现出新的趋势。理论上每个 $LaNi_5$ 结构单元最多可吸收至 7 个氢原子而形成 $LaNi_5H_7$ 结构，相当于电化学储氢容量为 434 mA·h/g，这为探索电化学容量超过 380 mA·h/g 的 AB_5 型储氢合金提供了一定的理论支持。在研究含金属镁的非化学计量 $AB_{4.7}$ 合金的电化学储氢时，也曾有电化学容量超过 380 mA·h/g 的报道，其高容量主要基于合金中含有少量的第二相(LaMg) Ni_3 的存在。

商业化储氢合金中金属 Co 的含量一般仅占 10%（质量分数）左右，但其价格却占原材料的 40%左右，因此低 Co 或无 Co 储氢合金研究也引起了人们的关注。在研究和开发前期对混合稀土的原料要求中，Fe 和 Mg 金属作为杂质被控制在极低的范围内。目前研究显示，适量的金属 Fe 和 Mg 的替代可以在一定程度上改善低 Co 或无 Co 储氢合金的电化学性能，其性能改善在晶体结构和组织结构上主要体现在合金氢化物的六方结构 *c* 轴膨胀率降低和合金的多元化相互作用。但目前低 Co 或无 Co 储氢合金的综合性能，特别是循环寿命还无法与商业化储氢合金相比美，尚未达到长寿命 MH-Ni 电池的商业化的认同。

3.2　Laves 相 AB_2 型储氢合金电极材料

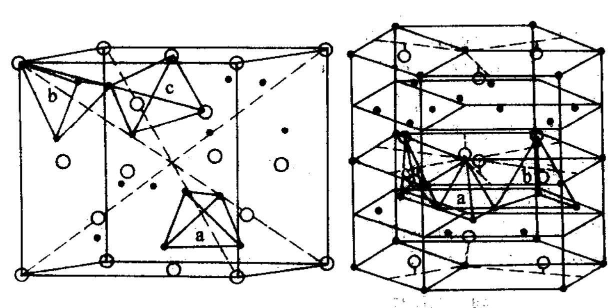


图 16.2-10　Laves 相储氢合金（$MgCu_2$ 和 $MgZn_2$）的结构示意图

Laves 相储氢合金（图 16.2-10）主要分 $MgCu_2$（立方，C15 型），$MgZn_2$（六方，C14 型）和 $MgNi_2$（六方，C36 型）结构。Laves 相合金属拓扑密集结构相，通式 AB_2，密堆积原子半径比 $R_A/R_B = 1.225$。Laves 相合金的所有晶格间隙均为四面体间隙（A_2B_2、AB_3 和 B_4），基于几何因素和化学势因素，氢优先填充在 A_2B_2 四面体间隙。Laves 相储氢合金主要有锆基和钛基两大类。

二元锆基 Laves 相合金（ZrV_2、$ZrCr_2$ 和 $ZrMn_2$ 等）氢化物相对稳定，难以作为电极材料应用。1983 年 Yayama 探索研究了 $TiMn_{1.5}$ Laves 相储氢合金作为电极材料的基本电化学动力学性能和反应机制，研究指出，氢在电极中的扩散是电极反应的速控步。钛基 Laves 相储氢合金电极具有容量高和易活化的特点，但其循环稳定性一般比较差，主要是由于在循环过程中合金颗粒表面有钛的氧化物薄膜生成，它会降低合金表面的电催化活性，阻碍氢的扩散。此后研究逐步转向锆基 Laves 相储氢合金电极材料。美国 Ovonic 公司在 Laves 相储氢合金电极材料的研究开发一直受到关注，而日本 JMC 公司的 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{0.2}Mn_{0.6}Co_{0.1}Ni_{1.1}$ 合金的综合性能表现优良。与稀土镍系储氢合金相比，Laves 相储氢合金储氢容量高，曾被看作第二代储氢合金电极材料，目前电化学储氢容量为 400 mA·h/g 左右，同时采用热碱处理和氟化处理等消除了锆的表面致密氧化层，并导致表面高电催化活性富 Ni 层的形成，改善了合金电极的初期活化问题，但 Laves 合金作为电极材料应用还必须面对以下困难。

1）Ni 含量作为电极材料是必不可少的，与稀土镍系储氢合金电极材料相比，Laves 相储氢合金中 Ni 相对含量偏低（如 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{0.2}Mn_{0.6}Co_{0.1}Ni_{1.1}$ 合金中 Ni 占 32%，$MmNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}$ 合金中 Ni 占 49%），合金电催化性能较差，其表面电荷转移电阻比稀土镍系储氢合金电极材料一般大一个数量级，影响了 MH-Ni 电池的高倍率放电性能和密封电池充电后期的消氧功能。

2）合金的循环寿命尚不理想，主要体现在循环中合金粉化严重，比表面快速增加，类似于研究初期的 $LaNi_5$ 合金电极的粉化特征。为保持合金适当的稳定平台特性，合金必须含有适量 V 和 Mn，而循环过程中合金里的 V 在强碱性电解质中的溶解和 Mn 的氧化也加速了合金性能的衰退。金属 Cr 的少量替代虽然可以部分改善合金的循环性能，但又导致电极的高倍率性能的降低。V 和 Mn 的氧化/溶解在密封 Ni-MH 电池中还会直接导致电解液的损耗，造成电池性能快速衰减。

3）化学计量和非化学计量合金均表现出多相结构（C15 型、C14 型、Zr-Ni 相和 BCC 相等）和多种组织形态特征，这虽然有利于合金动力学性能的改善，但合金沿相界和晶界的腐蚀加剧，合金难以保持长的循环寿命。制备具有高性能的单相合金可有利于改善电极材料的循环性能。

3.3　钛系 AB 型储氢合金电极材料

钛与镍可形成三种金属间化合物：Ti_2Ni 相、TiNi 相和 $TiNi_3$ 相。其中只有前两种结构才具有在间隙位置吸收大量氢的特征，吸氢后可分别形成 TiNiH 和 $Ti_2NiH_{2.5}$。吸氢后，TiNi 和 Ti_2Ni 氢化物的晶型未发生改变，但其晶胞体积分别膨胀 10%和 17%。在碱液和室温条件下，TiNi 储氢电极材料可完全可逆地充放电，且 TiNi 合金抗粉化、抗氧化和电催化性能良好，但其理论化学储氢容量偏低，仅为 250 mA·h/g。Ti_2Ni 由于可形成多种氢化物相（$Ti_2NiH_{0.5}$、Ti_2NiH、Ti_2NiH_2 和 $Ti_2NiH_{2.5}$相），其电化学储氢难以完全可逆进行，仅有 40 %（最高 170 mA·h/g）的氢能够参与电化学反应过程，且其抗粉化和抗氧化性能相对较差。将 TiNi 和 Ti_2Ni 混合粉末烧结制备的电极，其充放电容量提高到 300 mA·h/g，充放电效率接近 100%。这主要是因为在 TiNi-Ti_2Ni 混合烧结电极中氢可以按移动式机制进行充放电，即 TiNiH 相首先进行放电，由于在两相中浓度梯度的形成，$Ti_2NiH_{2.5}$相的氢通过固相扩散逐步转移到 TiNi 相，并实现可逆放电。这种氢移动式机制为构建新型复合储氢材料提供了新的思路。

3.4　钒基 BCC 固溶体储氢合金电极材料

钒基固溶体储氢材料主要指具有体心立方（BCC）结构的 V-Ti 基固溶体合金，其特点是室温下储氢量大。Tsukahara 研究发现，$Ti_{22}V_{66}Ni_{12}$ 合金室温储氢容量达 3.2%（质量分数），其电化学 PCT 曲线得到的容量为 800 mA·h/g，但由于低平台压贡献的储氢容量难以在实际放电中实现电化学脱氢，合金的电化学放电容量仅为 420 mA·h/g。钒基固溶体储氢合金在添加金属或金属部分替代后呈现多相结构。在 $TiV_3Ni_{0.56}$ 合金中，主相为钒基固溶体 BCC 结构，具有大量储氢功能，第二相 TiNi 沿主相晶界析出，第二相的三维网络结构可以增加电极的动力学性能。在 Hf 或 Zr 部分替代以及其他多组元的钒基固溶体合金中，具有催化活性和微集流体功能的 C14 型 Laves 相合金作为第二相析出，可有效提高电极高倍率放电性能。适当调整 BCC 主相和 C14 型 Laves 相比例，可改善合金

的综合性能。但钒基固溶体储氢材料的缺点是 PCT 中曲线相对倾斜，滞后效应大，低平衡压下残余氢量较大。在电化学储放氢中，由于 V 在电解液中的氧化/溶解一直难于克服，所以循环寿命欠佳，在密封 MH-Ni 电池中会表现更加严重。另外，钒基固溶体储氢材料在成本上缺乏竞争优势。

3.5 AB_3 型储氢合金电极材料

AB_3 型合金结构有两种结构类型，为 $PuNi_3$ 型斜六面体结构和 $CeNi_3$ 型六面体结构。其中大部分 AB_3 型合金具有 $PuNi_3$ 型结构。AB_3 型合金结构与 AB_5 型和 AB_2 型合金结构密切相关，AB_3 型合金结构含有广泛重叠排列结构，由 AB_5 结构单元和 AB_2 结构单元沿 c 轴［001］方向以不同方式堆叠而成。作为储氢合金电极材料，研究较多的主要是具有 $PuNi_3$ 型结构的多元含有金属镁的合金，如 $LaCaMgNi_9$ 和 (LaMg) $(NiCo)_3$ 合金，此类储氢合金的电化学容量在 360～400 mA·h/g。其结构示意图如图 16.2-11 所示。

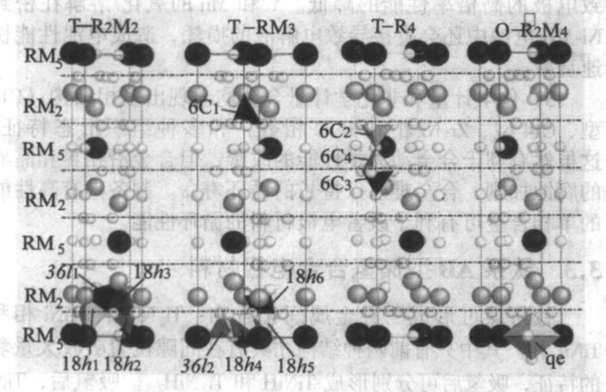


图 16.2-11 $PuNi_3$ 型晶体结构及晶格间隙位置示意图

日本三洋 MH-Ni 电池在 AB_5 型储氢合金中加入约为 A 原子数量的 1/3 的 Mg 原子，得到了更容易吸附并释放氢的“超晶格合金”结晶结构。此“超晶格合金”的结构以 $PuNi_3$ 型结构为主。与原来使用的负极材料相比，该新材料储存的氢原子可增加 25%，可以大幅度提高负极材料的电化学容量，从而使 AA 型 MH-Ni 电池的容量达到了 2 500 mA·h，实现了在 AA 型 MH-Ni 电池约 10% 容量的提高。

3.6 镁基储氢合金电极材料

具有高比容量的电极材料一直是人们追求的目标。按 Mg_2NiH_4 计算，Mg_2Ni 合金理论电化学储氢容量可达 999 mA·h/g，且镁的资源丰富，价格低廉，作为电极材料应用具有潜在优势。但 Mg_2Ni 合金属中温型储氢合金，形成的氢化物稳定性高，其释放氢平台压在 1×101.325 kPa 时需要控制在 255℃，晶态 Mg_2Ni 合金一般难以实现电化学储放氢。1986 年 Sapru 采用溅射法获得 $Mg_{48}Ni_{52}$ 无序合金，其室温电化学储氢容量达到 566 mA·h/g。Lei 采用机械合金化制备出 Mg-Ni 非晶合金，初步实现了电化学储放氢，合金初期放电容量接近 500 mA·h/g。此后研究虽然有更高电化学储氢容量的报道，但多数是基于理论分析，采用以 Mg_2Ni 合金作为活性物质计算，将在机械合金化中添加 Ni 粉含量扣除在外。Cui 研究 $Mg_{1.95}Y_{0.05}Ni_{0.92}Al_{0.08}$ 合金发现，机械球磨后形成的纳米晶与完全非晶化合金相比可表现出更加优越的电化学储氢性能，镶嵌在镁基合金表面的纳米级金属镍有利于降低电荷转移电阻。因此，纳米晶和非晶的形成在一定程度上改善了镁基合金储氢的热力学性能、电催化性能和氢扩散能力，是镁基储氢合金作为电极材料研究的关键。应该指出，理想非晶态结构的原子在三维空间呈拓扑无序状排列，因此它不存在晶界、偏析、位错等缺陷，而纳米晶拥有大量缺陷。在研究机械化合金制备的镁基合金中，需要结合 X 射线衍射谱和 TEM 电子衍射的图谱来判断非晶态合金的形成，而多数文献报道的机械化合金方法制备的非晶态镁基合金是以纳米晶形式存在。另外，Yuan 在固相扩散制备的 $Mg_{1.75}Ti_{0.25}Ni_{0.8}Mn_{0.2}$ 合金中发现主相为立方结构的新相，其化学式为 A_3BC_2，空间群 Fd3m，Mg-Ni 键长 0.2921 nm，略大于六方结构 Mg_2Ni 的 0.2642 nm 和 0.2682 nm，有利于氢在合金中的扩散。该晶态合金的电化学储氢容量可以达到 335 mA·h/g，其氢化物热力学稳定性降低的机制还需要进行深入研究。金属镁在碱性介质中处于热力学不稳定状态，因此镁基合金在强碱性电解质中的腐蚀制约其循环稳定性，近十年来人们一直探索表面修饰、多元合金化和与其他储氢材料（AB_5 型、AB_2 型、BCC 相、石墨和纳米碳材料）复合等方式来改善耐腐蚀性能和循环稳定性，但进展缓慢。特别是当采用多元替代或复合方式改善电极的循环寿命时，容量往往跌至 350 mA·h/g 以下，失去了镁基合金高容量的优势。镁基合金作为电极材料在 MH-Ni 电池中的应用还需进行长期的基础研究探索。同时，电化学腐蚀引起的容量，特别是在充放电初期也应该被列入未来研究和考虑的范畴。

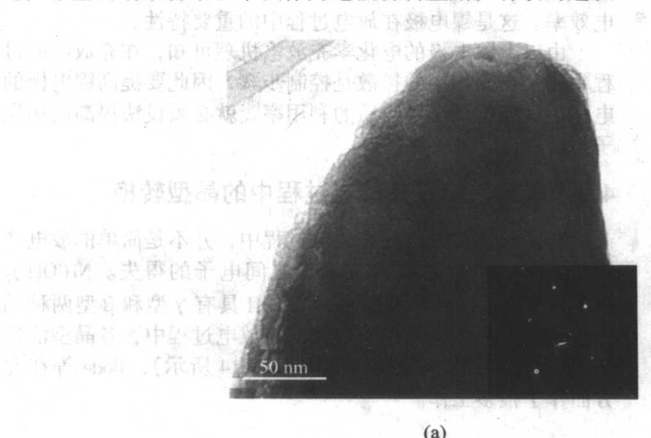
近期发现，La-Mg（如 La_2Mg_{17} 合金）体系可以作为储氢电极材料，2003 年 Chen 报道了 $La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3$ 合金与金属镍粉（100 和 200%）球磨形成非晶态合金，初期电化学放电容量超过 1 000 mA·h/g（按 $La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3$ 计算），其电化学循环性能类似于目前大量报道的 Mg-Ni 非晶合金。进一步详细研究发现，在球磨（图 16.2-12）过程中，金属镍粉细化形成纳米晶并均匀嵌入 La-Mg 非晶合金基质中，从而增加了合金的电催化性能和氢扩散能力，表现出相对较高的充放电容量（La-Mg 合金作为活性物质）。然而，如果把合金和镍粉均作为活性物质的话，则放电容量尚不够理想，且其电化学循环性能类似于目前大量报道的 Mg-Ni 非晶合金。类似的研究发现，非晶态 TiFe 合金也具有电化学储氢特征。相信某些特定具有高容量（气固储氢）晶态合金在转变成非晶态或纳米晶后也会呈现出一定的电化学储氢特征。

3.7 其他储氢电极材料

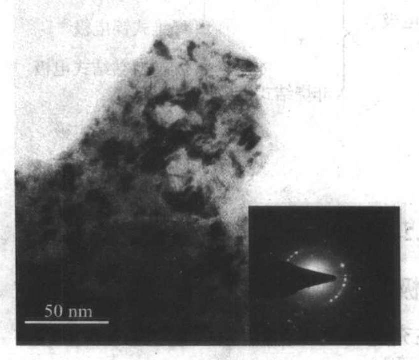
碳纳米管储氢研究近几年引起了广泛关注，但报道的储氢容量差异较大，储氢机制也尚未得到一致确认，因此研究纳米管材料的储氢机制成为目前的重点。1999 年 Nutzenadel 等率先报道碳纳米管的电化学储氢研究，其放电容量为 80 mA·h/g，其高倍率放电效率十分优越。此后各国研究人员也相继报道了单壁碳纳米管、多壁碳纳米管和表面修饰的碳纳米管的电化学储氢性能研究。单壁碳纳米管电化学储氢容量为 300～800 mA·h/g，多壁碳纳米管电化学储氢容量为 180～300 mA·h/g。2001 年 Chen 报道了 MoS_2 纳米管的电化学储氢容量为 260 mA·h/g，且电极材料的循环稳定性能良好。在金属纳米管和纳米柱的电化学性能研究方面，Hermann 研究发现，少量金属 Pd、Cu 纳米管和 Ni 纳米柱（1%，质量分数）添加到稀土镍系储氢电极材料中，可以明显改善储氢电极和 AAA 型 MH-Ni 电池的高倍率放电性能（2C），在 1.0 V 截止电位时，放电容量高出原储氢合金的 22%～35%，其放电中值电位平均比原储氢合金电极高 170～200 mV。

非金属纳米管作为电极材料，其电化学储氢性能特别是电化学储氢机理尚需要进行深入的探索研究，同时与储氢合金电极材料相比，该材料电化学储氢存在着电催化活性低和自放电大的问题。从基础研究的角度出发，对非金属纳米管电化学储氢研究将有助于其气固储氢机制的探索。从应用目的上看，非金属纳米管材料密度较低，而实际 MH-Ni 电池

的容量取决于限定体积内电极材料活性物质的有效填充。因此，非金属纳米管难以单独作为电极材料应用，有效的途径是与储氢合金复合，利用其高比表面、吸附特性和与储氢合金的协同效应来部分改善储氢合金电极的性能。



(a)



(b)

图16.2-12　La_2Mg_{17}与金属镍粉球磨前（a）后（b）的透射电镜照片及选区电子衍射

3.8　储氢合金的制备

3.8.1　高温冶炼法

目前MH/Ni电池用储氢合金基本上都是采用高温冶炼法生产的（主要为混合稀土镍基多元AB_5型合金）。它是将原料按照一定的配比放入真空电弧炉（少量，实验用）或中频感应炉、高频感应炉（大量，工业生产）中，在氩气气氛的保护下熔炼成合金锭。该方法可大规模生产，成本较低。用这种方法过程比较简单，但合成的材料均匀性不太好，有偏析现象，材料比表面积小，催化活性差，因此往往需要多次熔炼以确保组份均匀，以及对材料进行刻蚀处理，以提高其催化活性。

熔炼法制备储氢合金，除与气体雾化联用制备合金粉体外，一般成品为合金锭，不能直接用于Ni/MH电池负极制造，所以需要采用氢化粉碎或机械粉碎法制成一定粒度分布的粉末材料。电池负极粒度要求－200目以下合金粉（－500目合金粉最好要小于20%），所以各种制备合金粉的方法要控制条件达到这一要求。

3.8.2　化学还原扩散法

软化学法制备储氢合金是我国科技人员在国际上首先研制成功的，它是在还原扩散法基础上发展起来的化学制备储氢合金方法。软化学法一般采用廉价的无机盐或矿石做原料，进行化学还原，直接得到储氢合金粉末材料。我国南开大学在20世纪80年代就开始了储氢合金的软化学法制备研究，成功地用化学还原扩散法制备了$LaNi_5$、TiNi和TiFe等合金系列，用置换-扩散法合成了镁基储氢合金。如在有机溶剂中用镁粉置换溶液中的镍离子，使镍镀在镁表面上，在惰性气氛中进行扩散反应，便可直接制备得到Mg_2Ni，包括共沉淀还原法、水解还原法和置换扩散法等。与高温冶炼法相比，软化学法的原料低廉，生成的储氢合金粉末材料均匀性好，比表面积大，活性较高，因而表现出良好的催化活性和电化学活性。但由于工艺过程尚不成熟及成本问题，目前尚没有投入实用。

3.8.3　机械合金化法

熔点或密度相差较大的金属，用高温冶炼法制备合金很难进行，因而采用机械合金法，如制备镁基非晶合金等。制备的非晶合金为粉体，无需再次粉碎。机械合金化一般在高能球磨机中进行。高能球磨使金属粉之间在球磨介质的反复冲撞下，承受冲击、剪切、摩擦和压缩等多种力的作用，经过反复的挤压、冷焊及粉碎过程，成为弥散分布的超细粒子，在固态下实现合金化。高能球磨也使系统储能增高，在球与粉末颗粒碰撞瞬间造成界面升温，这不仅可以促进界面处的扩散，而且还可以诱发此处的多相化学反应。由此可知，高能球磨不仅能制备熔点相差很大如Mg-Ni等合金（Mg熔点651℃，Ni熔点1 450℃），而且控制一定条件可以使合金形成微晶、纳米晶和非晶相，这对探索新型高性能储氢合金非常有利。

3.8.4　其他特种工艺方法

特种工艺方法制备储氢合金主要集中在熔体快淬法、气体雾化法和铸带法3类。主要用于制备稀土基储氢合金和Laves相储氢合金。

合金经感应加热融化后从石英管上端通入惰性气体，熔体在气体压力下经石英管下端的喷嘴喷到下方高速旋转的辊轮表面，熔体与辊轮表面接触的瞬间迅速凝固并在辊轮转动的离心力作用下以薄带的形式向前抛射出来。熔体快淬法制备的储氢合金为薄片状，厚度一般小于100 μm。快淬合金能有效抑制元素偏析，使合金成分更加均匀。淬态合金的晶粒度随淬速的提高而降低，冷却度高即急冷可导致非晶态相的出现，在贴辊侧形成非晶、微晶区。

铸带法与熔体快淬工艺有许多类似之处，所不同的是：①辊轮材料的热导率不能太高；②辊面线速率不能过大；③熔体流速不能过小。该法中可以控制和调节的主要工艺参数与熔体快淬法中相同，而两者的本质区别是铸带法的熔体凝固速率较低（小于10^{-3} m/s），制成的带材较厚（300～1 000 μm）。铸带法制备的储氢合金凝固速率较低，合金内应力小，显微组织为完整的柱状晶，其柱晶直径在5 μm左右。

熔体流在高压高速气流的冲击下，经过片状、线状、熔滴状3个阶段逐步分离雾化，并在气流冷却下冷凝成粉末。气体雾化制得的储氢合金粉末形貌为球形，粉末直径为20～100 μm，显微组织细化，存在大量的一次枝晶和二次枝晶，多呈放射状排布，粉末粒度越小，晶粒越细小。

4　镍正极材料

在100余年的发展历程中，镍正极被广泛地应用于各种碱性二次电池，如Cd/Ni电池、Zn/Ni电池、Fe/Ni电池以及MH/Ni电池等。在长期的研究和应用过程中，镍电极在结构和性能等方面大致经历了三个发展阶段，即极板盒式电极、烧结式电极和非烧结式电极。根据镍极板导电载体的生产工艺及活性物质载入方式的差异，可进行如图16.2-13具体的分类。



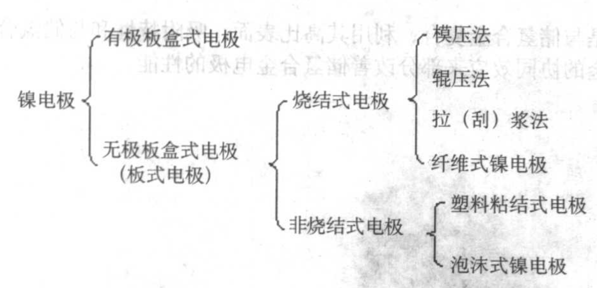


图 16.2-13　镍电极的分类示意图

4.1　氢氧化镍电极的充放电机制

氢氧化镍电极在充放电过程中的电极反应通常表示为

$$Ni(OH)_2 + OH^- \underset{放电}{\overset{充电}{\rightleftharpoons}} NiOOH + H_2O + e$$

$Ni(OH)_2$ 在制备和充放电的过程中，存在部分没有被完全还原的 Ni^{3+}，以及部分按化学计量过剩的 O^{2-}，即在 $Ni(OH)_2$ 晶格中一定数量的 OH^- 离子被 O^{2-} 所代替，并且相同数量的 Ni^{2+} 被 Ni^{3+} 所代替。$Ni(OH)_2$ 晶格中的 Ni^{3+} 相对于 Ni^{2+} 少一个电子，称为电子缺陷。晶格中的 O^{2-} 相对于 OH^- 少一个质子，称为质子缺陷。在电极的充放电过程中，电极和溶液界面发生的氧化还原反应是通过半导体晶格中的电子缺陷和质子缺陷的转移来实现的，其导电性取决于电子缺陷的运动和浓度。

当镍电极发生阳极极化即充电时，$Ni(OH)_2$ 晶格中的 O^{2-} 和溶液中的质子在两相界面构成双电层。溶液中的质子和 $Ni(OH)_2$ 晶格中的负离子 O^{2-} 定向排列，起着决定电极电位的作用。$Ni(OH)_2$ 通过电子和空穴导电，即电子通过氧化物相（$Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$）向导电骨架和外电路转移，电极表面晶格中的 OH^- 失去质子成为 O^{2-}，质子则越过界面双电层的电场进入溶液，与溶液中的 OH^- 结合成水，于是在固相中增加了一个质子缺陷（O^{2-}）和一个电子缺陷（Ni^{3+}）。由于阳极极化，双电层表面靠氢氧化镍的一侧（氢氧化镍表面层中）产生了新的电子缺陷和质子缺陷，使得表面层中质子的浓度降低，而氢氧化物内部质子浓度却较高，从而形成了浓度梯度。在此浓度梯度的作用下，质子根据 Fick 定律从氢氧化物内部向电极表面扩散。随着阳极极化的增加，电极电位会持续升高，电极表面 Ni^{3+} 会逐渐增加，而质子浓度则会不断下降。在极限的情况下，电极表面层的质子浓度为零，氢氧化物表面的 NiOOH 几乎全部转化为 NiO_2，而此时的电极电位足以使溶液中的 OH^- 发生氧化反应，即发生析氧反应。镍电极在充电过程中有两个重要特性：一是在电极表面形成的 NiO_2 分子只是掺杂在 NiOOH 的晶格中，并没有形成单独的结构；二是当镍电极析出氧气时，电极内部仍有 $Ni(OH)_2$ 存在，并没有完全被氧化。

镍电极的阴极极化过程（即放电过程）与阳极极化过程恰好相反，从外电路来的电子与固相中的 Ni^{3+} 结合生成 Ni^{2+}，质子从溶液越过界面双电层进入镍电极的表面层，与表面层中的 O^{2-} 结合，即在固相中减少了一个电子缺陷（Ni^{3+}）和一个质子缺陷（O^{2-}），而在溶液中增加了一个 OH^- 离子。在此过程中，质子在固相中的扩散仍然是整个过程的控制步骤。由于较慢的质子扩散小于阴极反应速度，因此为了保持阴极反应速度，电极电势需不断下降；而且随着阴极极化的进行，固相表面层中 O^{2-} 离子的浓度不断减小，$Ni(OH)_2$ 的量不断增加。由于质子从电极表面向电极内部扩散速度的限制，因此当电极电势降至终止电压时，镍电极内部尚有未放电的 NiOOH。另外，由于 $Ni(OH)_2$ 是低导电性的 p 型半导体，因此在镍电极表面层中生成的 $Ni(OH)_2$ 对电极内部 NiOOH 的放电反应也造成了一种阻碍，从而影响了放电效率。这是镍电极在放电过程中的重要特性。

由以上镍电极的电化学充放电机理可知，在充放电的过程中质子在固相中的扩散是控制步骤，因此要提高镍电极的电化学性能以及活性物质的利用率，就必须设法提高固相质子扩散速度。

4.2　氢氧化镍在充放电过程中的晶型转换

在氢氧化镍电极的充放电过程中，并不是简单的放电产物 $Ni(OH)_2$ 和充电产物 NiOOH 之间电子的得失。$Ni(OH)_2$ 有 α 型和 β 型两种晶型结构，NiOOH 具有 γ 型和 β 型两种晶型结构。因此在氢氧化镍电极的充放电过程中，各晶型活性物质之间的转化很复杂（如图 16.2-14 所示），Bode 等在此方面作了很多工作。

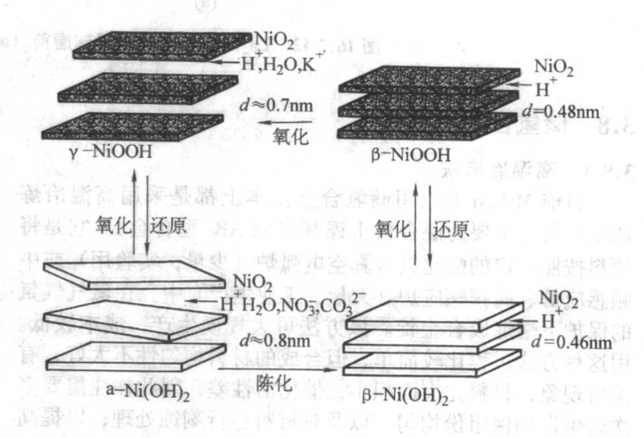


图 16.2-14　Bode 图

从 Bode 图中可看到，由于活性物质在结构上存在着多种晶型，因而导致了镍电极电化学行为的复杂性，这主要表现在两个方面。

(1) 电化学充放电反应的活性物质结构复杂

当活性物质为 β-$Ni(OH)_2$ 时，一般认为在正常的充放电情况下，镍电极的充放电反应是在 β-$Ni(OH)_2$ 与 β-NiOOH 之间进行的，过充电时，β-NiOOH 会转化为 γ-NiOOH。Bode 等认为 α-$Ni(OH)_2$ 与 γ-NiOOH 之间的充放电反应是可以和 β→β 反应同时进行的，因此 γ-NiOOH 可放电形成 α-$Ni(OH)_2$。但 α-$Ni(OH)_2$ 在碱液中不稳定，易转化为 β-$Ni(OH)_2$。因此，在实际的充放电过程中，各晶型活性物质之间的转化非常复杂，而且碱液的浓度、环境温度、充放电倍率和过充电的程度等因素均会对晶型的转化造成不同程度的影响。比如在浓度较大的碱液中进行较长时间充电后易形成 γ-NiOOH 和 NiO_2。

(2) 不同晶型活性物质电化学性能方面有较大差异

用化学方法合成的氢氧化镍一般具有 β-$Ni(OH)_2$ 的结构。β 型 $Ni(OH)_2$ 存在有序和无序两种形式。对晶型良好的 β-$Ni(OH)_2$ 进行中子衍射研究证实，β-$Ni(OH)_2$ 具有层状水镁石结构。它属于六方晶系，P-3ml 空间点群。完整晶型的 β-$Ni(OH)_2$ 具有规整的层状结构，层间靠范德华力结合，不含水分子，呈紧密六方 NiO_2 层堆垛（ABAB）形式，每个晶胞中含有 1 个镍原子、2 个氧原子和 2 个氢原子。但是完整晶型的 β-$Ni(OH)_2$ 为电化学非活性，大量光谱数据显示，在 β→β 充放电循环中的 β-$Ni(OH)_2$ 其实是含有缺陷的 β-$Ni(OH)_2$，它具有完整 β-$Ni(OH)_2$ 的基本结构，且含有少量的吸附水，这些水与 Ni^{2+} 共存于氢氧化镍的晶格中，因此层



间距并没有明显改变。实验证明，电极材料的活性大小与晶体结构、晶格缺陷以及晶格中的含水量等有很大关系。

α-Ni(OH)$_2$ 和无序 β-Ni(OH)$_2$ 均为非化学计量、非紧密堆积的无序结构，且 Ni 元素的平均氧化态相同（表 16.2-2）。α-Ni(OH)$_2$ 也具有层状水镁石结构，而且与 β-Ni(OH)$_2$ 的平面结构基本相同。只是其层间含有水分子，因此层间距由于 H_2O 分子的进入而可增大到 0.8 nm。此外，α-Ni(OH)$_2$ 的层与层之间的层间距并不完全相同，各层沿 c 轴平行堆积时的取向具有随机性，易形成无序的涡层结构（turbostratic structure）。研究发现，经过多次活化后的活性物质并不同于传统的 α-Ni(OH)$_2$ 和 β-Ni(OH)$_2$，其间都存在着一定的缺陷，且层间含有水分子和杂质。

表 16.2-2　各晶型活性物质的结构与性能参数

晶　型	非化学计量结构式	镍平均氧化态	密度/g·cm^{-3}	质子扩散系数/cm^2·s^{-1}	晶胞参数/10^{-10}m	
					a_0	c_0
α-Ni(OH)$_2$	$Ni_{0.75}(OH_{0.25})\ OOH_{2.0}\cdot 0.33H_2O$	2.25	2.82	6.2×10^{-9}	3.02	7.6～8.5
β-Ni(OH)$_2$	$Ni_{0.85}(_2H)_{0.15}\ (OH)_{2.0}$	2.25	3.97	6.1×10^{-10}	3.12	4.60
β-NiOOH	$Ni_{0.89}(3H)_{0.08}K_{0.03}OOH_{1.14}$	2.90	4.68	—	2.81	4.86
γ-NiOOH	$Ni_{0.75}H_{0.25}OOH_{1.0}$	3.67	3.79	—	2.82	6.9

β-NiOOH 是活性物质 β-Ni(OH)$_2$ 的充电产物，其基本结构与 β-Ni(OH)$_2$ 相同，也属于六方晶系层状化合物，但层间距较 β-Ni(OH)$_2$ 稍大一些。在 β-NiOOH 中由于 3 个质子占据了 Ni 空位，从而使 Ni 的平均氧化态由 +3 降为 +2.9。

γ-NiOOH 属于六方晶系或准六方晶系，其特点是 NiO_2 中的氧采用 ABBCCA 堆积方式。γ-NiOOH 具有高度的非化学计量性，代表了一族分子式为 $M_xH_y(H_2O)_zNiO_2$（x，$y\leqslant 1$）（M 代表碱金属离子）的化合物，即层间嵌夹着水分子、阳离子、阴离子等，且会依据制备方法的不同而产生差异。因此 γ-NiOOH 的层间距严重膨胀，从而导致了密度的降低。在 γ-NiOOH 中只有 0.25 个 Ni 空位被 K^+ 占据，同时又有大量 Ni^{4+} 存在，所以平均氧化数可达到 +3.67。

不同晶型的Ni(OH)$_2$ 都可看作是 NiO_2 平面结构的层状堆积，不同之处在于各晶型活性物质的层间粒子和层间距存在着较大的差异：β-Ni(OH)$_2$ 和 β-NiOOH 的层间无 H_2O 分子等嵌入，故层间距较小，而 α-Ni(OH)$_2$ 和 γ-NiOOH 的层间则嵌含有水分子和碱金属离子等，层间距增长幅度较大，因此体积膨胀，密度减小。

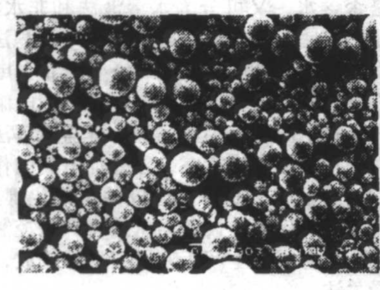
除了结构上有很大差异外，各晶型活性物质在电化学性能方面也不相同。比如 α-Ni(OH)$_2$ 和 β-Ni(OH)$_2$ 的氧化机理不同，在强碱性介质中，α-Ni(OH)$_2$ 的阳极氧化起始于 Ni/α-Ni(OH)$_2$ 固相界面，而 β-Ni(OH)$_2$ 的阳极氧化则起始于溶液/β-Ni(OH)$_2$ 两相界面，因此 β-Ni(OH)$_2$ 的电化学活性略高。但是 α-Ni(OH)$_2$ 的固相质子扩散系数要高于 β-Ni(OH)$_2$，研究表明在 3mol·L^{-1}NaOH 溶液中，β-Ni(OH)$_2$ 的固相质子扩散系数为 6.1×10^{-10} cm^2/s，而 α-Ni(OH)$_2$ 则可达到 6.2×10^{-9} cm^2/s。此外，β-NiOOH 的电导率比 β-Ni(OH)$_2$ 的电导率可高出 5 个数量级，因此，随着电极充电过程的进行，即氧化程度的增加，镍电极的导电能力逐渐增大，而在放电过程中在活性物质表面生成的Ni(OH)$_2$ 却会成为质子扩散的阻碍。还有 γ-NiOOH 中 Ni 的平均氧化数可高达 3.67，α（Ⅱ）→γ（Ⅲ）电化学循环的理论电子转移数为 1.67，理论比能量可达到 480 mA·h/g，远高于 β（Ⅱ）→β（Ⅲ）循环的理论比容量。

4.3　氢氧化镍活性物质的制备

目前氢氧化镍的制备工艺有很多种，按所得产品的形貌、性能等方面来讲，可分为普通 Ni(OH)$_2$ 工艺、球形 Ni(OH)$_2$工艺。按反应原理则可分为直接沉淀法、络合沉淀法、高温高压水解法、硝酸氧化法、电解法、树脂交换法等。以下主要介绍球形Ni(OH)$_2$ 的结构特征、制备与电化学性能。

4.3.1　球形Ni(OH)$_2$ 的结构特征

球形氢氧化镍颗粒其实并不是紧密的晶体，而是由许多带微孔的针状、纺锤形、片状或类圆形微晶团聚在一起而构成的球形颗粒。微晶之间相互紧密团聚在一起，造成了球形氢氧化镍的振实密度高，目前球形氢氧化镍的振实密度可达到2.3 g/cm^3 以上，而普通氢氧化镍的振实密度却只有 1.5 g/cm^3。因此采用球形氢氧化镍做活性物质的镍电极，其体积比容量和质量比容量等性能均较普通氢氧化镍材料的高。而且由于微晶的存在，氢氧化镍球粒内极富孔隙结构和较大的比表面积，因此球形氢氧化镍电化学活性较高。球形氢氧化镍的电化学活性和充放电性能主要受到产品的微晶结构、颗粒大小、晶粒度、微观组成以及结晶水等多种因素的影响。



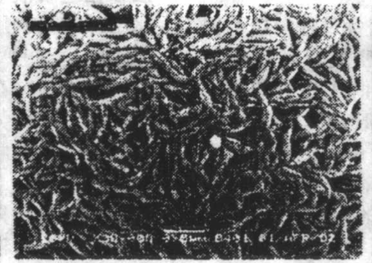




图 16.2-15　不同微晶构成球形氢氧化镍的表面形貌

氢氧化镍为六方晶系层状结构，其（001）面之间的间距增大有利于质子扩散，故一般要求 $c>0.462$ nm；而且晶体各晶面的生长比例也能体现产品电化学性能的好坏，如（001）面发育良好，且（100）和（101）发育相对减弱的产品其电化学活性较好，一般来说，I（101）/I（001）<0.85 的产品活性较好。研究表明，放电比容量随着球形氢氧化镍晶体的（001）面半峰宽的增加而减小，随着（101）面半峰宽的增加而增加。

较小晶粒的氢氧化镍其电化学活性、活性物质利用率和循环性能等较好，因为对于较小的晶粒来说，其质子固相扩散较有利，可以减小充放电时晶体中的质子浓差极化，而且与电解质的接触面积增加，因此提高活性物质的利用率。但若晶粒太小，比表面太大，则密度会降低，从而影响氢氧化镍的振实密度。因此要求样品的粒度适中且粒径分布合理，

使小颗粒能填充于大颗粒的间隙中，较佳的情况是球形氢氧化镍的粒度在3～25 μm间呈正态分布，中位值在8～11 μm。

而且活性物质的电化学活性还与活性物质晶体中的微观结构以及其中存在的缺陷程度、晶格中含有的结晶水的含量等都有很大关系。球形氢氧化镍的制备条件不同，则产物中微晶的形状、大小、微观结构、结晶水含量等也会产生差异，即电化学活性和电化学性能不同。

4.3.2 球形$Ni(OH)_2$的制备

1）直接沉淀法制备球形$Ni(OH)_2$　即在严格控制反应物浓度、pH值、反应时间、搅拌速度等条件下，使镍盐溶液与碱液直接反应，最后得到球形氢氧化镍。Chang等人用直接沉淀法合成了粒径约2～30 μm的球形氢氧化镍，并研究了不同的镍盐、pH值、反应温度、烘干温度等因素对产品的影响。如用$NiSO_4$制得的氢氧化镍的性能要高于$Ni(NO_3)_2$和$NiCl_2$制得的产品，这是因为SO_4^{2-}离子的引入有利于减少产品晶格中吸附的杂质，而且SO_4^{2-}离子在晶格中的嵌入还有利于提高氢氧化镍的电化学活性。pH升高，则振实密度和放电比容量会逐渐增加，当pH = 11.0时达到最大值；若反应温度低于40℃，则产品的振实密度、电化学性能均较差，反应温度在50～60℃之间较好。50℃和120℃下烘干所得的产品性能较好，因为50℃烘干后产品中的结晶水含量较高，因此电化学活性高；而120℃下烘干虽然会导致结晶水量较少，但β-$Ni(OH)_2$的含量增加了，因此产品的电化学活性和放电比容量等性能较好。

2）氨配合液相沉淀法制备球形$Ni(OH)_2$　为了更好地控制沉淀的生成，在碱液与镍盐的反应过程中通常加入配合剂，如氨水、铵盐、柠檬酸三钠、EDTA、琥珀酸盐等，最常用的就是氨配合剂。在氨配合液相沉淀的过程中，需严格控制氨镍比、pH值、反应温度、加料方式、反应时间、搅拌强度以及烘干温度等条件。只有综合考虑了各项影响因素才能制备出高密度高活性的球形$Ni(OH)_2$。

氨镍比：氨镍比指的是在制备过程中单位时间内加入的氨配合剂与镍盐的比例。氢氧化镍颗粒的生成可分为两个阶段，即晶核的形成和晶体的生长。若晶核形成速度过快，则会得到颗粒细小的胶状沉淀；若晶核生长速度占优势，则产品的颗粒较粗大。因此这两个阶段共同影响了所得氢氧化镍材料的颗粒大小和形貌。氨的络合作用主要在于控制溶液中氢氧化镍的过饱和度，控制颗粒生长速度、沉淀速度在合理的范围之内，使最初晶核的氢氧化镍粒子致密，并能随后紧密生长，最终形成高结晶型的氢氧化镍颗粒，从而使氢氧化镍结晶的形貌、结构、填充密度达到最好。

溶液的pH值：pH值是球形氢氧化镍制备过程中最关键的因素，它对球粒大小、微晶粒径、堆积密度以及晶体缺陷、电化学活性等均会产生重要影响。pH值往往对产品的堆积密度和电化学性能产生相反的作用：pH值太低时得到的氢氧化镍颗粒较为致密，堆积密度较高，但电化学性能不好；pH值太高时则微晶变小，比表面增加，放电比容量提高，但堆积密度下降。因此，只有在一定的pH值范围内，才能得到既有较高的电化学活性，又有较高堆积密度的球形氢氧化镍活性材料。

加料方式：将镍盐、NaOH和氨同时加入，也可使镍盐与氨生成镍氨配合物，然后再与NaOH等碱液反应生成氢氧化镍。此方法制成的氢氧化镍活性物质利用率较高，但产物颗粒有不规则断面，填充密度不好。将含氨的氢氧化钠水溶液连续输送到反应器中，与含氨和铵的硫酸镍盐水溶液反应，反应得到的产品和母液从两个出口分别排出，这样可将产品与母液分离，而且母液还可以反复利用，降低了生产成本。

反应温度：反应温度很大程度上影响着镍氨配合反应和沉淀反应的进行，从而影响着晶核的形成速度和晶体的生长速度。研究表明，堆积密度会随着温度的升高而增大，但温度升高到一定程度后堆积密度反而会下降，而放电比容量随着温度的升高呈增长的趋势。其主要原因是，在较低的温度下，晶核形成速度较慢，氢氧化镍的结晶度较好；温度升高后，晶核形成速度加快，从而使得晶体发育不充分，缺陷较多，结晶度差，电化学活性较好，因此放电比容量较高。

烘干温度：烘干温度对氢氧化镍的堆积密度和结构有重要影响，高温烘干有利于β-$Ni(OH)_2$的生成，其含量会随着烘干温度的升高而增加，但一般不宜超过170℃，若温度太高，则氢氧化镍会发生分解，丧失电化学活性。

一般情况下，球形较好、表面光滑且振实密度较高的氢氧化镍产品其电化学活性较差，而表面粗糙、颗粒较小、振实密度较低的氢氧化镍则电化学活性较高。因此，在实际的生产过程中要综合各项影响因素，才能得到高活性、高密度的球形氢氧化镍。总之，氨配合液相沉淀法得到的球形氢氧化镍其形貌、颗粒度、堆积密度及流动性等性能较好，且有适度的晶格缺陷，电化学性能也较好，是目前制备球形$Ni(OH)_2$的主要方法之一。其主要的缺点就是副产物如镍盐、碱液等杂质会造成产物纯度的下降。另外，大量碱液、氨水的加入会污染环境，因此需要做好后续处理工作。

3）高温高压水解法制备球形$Ni(OH)_2$　采用镍粉为基本原料，在催化剂的作用下利用O_2和水将金属镍粉氧化成氢氧化镍，一般采用的催化剂是硝酸、硫酸等。高温高压水解法制得的产物纯度较高，Ni的转化率较高，可达到99.99%，而且工业污染小，没有氨水、碱金属硫酸盐等的排放。缺点主要是合成的样品球形较差，未反应的Ni粉混入产品氢氧化镍中后会给分离造成困难，而且此方法对设备要求较高，能耗较大。

4）硝酸氧化法制备球形$Ni(OH)_2$　即在硝酸溶液里直接将金属镍粉氧化为$Ni(OH)_2$。此反应过程中无需氧气和催化剂，而且在常温常压下即可反应。工艺过程较易控制，设备要求较低。在制备的过程中，pH值和反应温度、反应时间等是决定能否得到高性能氢氧化镍产品的重要影响因素。当pH值太低时，镍粉不易被硝酸氧化，而且即便被氧化，也主要以Ni^{2+}（$Ni(NO_3)_2$）形式存在，较难形成沉淀；而当pH值过高时，氢氧化镍易转化为［$Ni(NH_3)_u(H_2O)_{6-u}$］$^{2+}$。

5）电解法制备球形$Ni(OH)_2$　即将金属镍作为阳极，在外加电流的作用下，镍被氧化成Ni^{2+}，阴极发生还原析氢反应，产生的OH^-与Ni^{2+}反应生成$Ni(OH)_2$沉淀。电解法根据电解液是否含水，又可分为水溶液法和非水溶液法。水溶液法是利用恒流阴极极化和恒电位阳极电沉积法而得到$Ni(OH)_2$，并吸附水嵌入到$Ni(OH)_2$晶格中。非水电解法是以惰性电极（石墨、铂、银）作为阴极，醇作为电解液，铵盐和季铵盐作为支持电解质，因此又称为醇盐电解法，在电解液及整个电解过程不能有水存在，在外加电流的作用下并在醇沸点温度下加热电解。此方法合成的氢氧化镍纯度高，粒子形态好，只是整个过程中设备需密封，严格控制无水条件，因此成本较高。电解法生产工艺可实现零排放，其显著的环境效益备受关注。

6）树脂交换法制备球形$Ni(OH)_2$　树脂交换法主要是利用镍的硫酸盐、氯化物和硝酸盐与羟基阴离子交换树脂进行交换，从而得到氢氧化镍溶胶。此方法的优点在于，得到的产品颗粒较小，电化学活性较高，且此工艺投入较小，交换树脂经再生后可以循环使用。缺点是活性物质的填充密度不高，且不适宜大规模生产。

由于液相合成法即湿法合成法条件易控制，生产成本较低，且所得氢氧化镍产品的性能较好，因而一直是生产球形



氢氧化镍的主要方法。

4.4 镍正极添加剂

作为镍电极活性物质的氢氧化镍，其本身的电化学性能较差，在实际的充放电过程中还存在一些问题，如放电容量不高、残余容量较大、电极膨胀、电极寿命较短等等。对活性物质进行掺杂改性是改善和提高镍电极充电效率、能量密度、功率密度和循环寿命等方面性能最有效的方法。

镍电极添加剂的掺杂方式通常有以下三种：①物理掺杂方式（外掺），即将活性物质$Ni(OH)_2$与添加剂机械研磨均匀。以这种方式加入的添加剂可改善活性物质的表面性能，或在镍电极充放电循环过程中重新分布而渗入到$Ni(OH)_2$晶格中，从而改变活性物质的微观结构和性能，改善活性物质的导电性，提高活性物质的利用率。②共沉积方式（内掺），即在氢氧化镍的制备过程中使添加剂阳离子与Ni^{2+}以氢氧化物的形式共同沉积下来，形成固溶体。此种掺杂方式主要可改变活性物质的内部组成和结构，较好地提高固相质子扩散速率和充放电比容量等性能。共沉积方式又可分为化学共沉积和电化学共沉积。③表面沉积方式（包覆），即将添加剂以薄膜的形式在氢氧化镍颗粒表面沉积下来。此掺杂方式主要可改善活性材料的表面性能，增强活性物质粒子间的导电性，或提高析氧过电位等。表面沉积方式也可分为电化学表面沉积和化学表面沉积。

4.4.1 镍正极的导电剂

质子在固相中的扩散是镍电极在充放电过程中的速度控制步骤。由于$Ni(OH)_2$是p型半导体，导电性能较差，因此当充电电位达到析氧电位时，电极内部仍有$Ni(OH)_2$存在，并没有完全被氧化；而在放电过程中，在镍电极表面层中生成的$Ni(OH)_2$对电极内部NiOOH的放电反应也造成了一种阻碍，导致了放电结束时，镍电极内部尚有未放电的NiOOH，从而影响了活性物质的利用率。为了提高镍电极的可逆性和活性物质利用率，人们通常以外掺、内掺和包覆的形式向活性物质$Ni(OH)_2$中添加适量的导电剂，如Co、CoO、$Co(OH)_2$、Ni、石墨和碳纳米管等。其中关于Co化合物的研究最多。

在外掺Co的化合物研究中，将CoO、$Co(OH)_2$、Co_3O_4以及CoOOH分别与$Ni(OH)_2$活性物质混匀，发现CoO对于提高镍电极活性物质利用率的效果最好。CoO作用的机理如图16.2-16所示。CoO在碱液中会溶解而形成蓝色的Co（Ⅱ）络合离子，然后在氢氧化镍颗粒的表面以β-$Co(OH)_2$的形式再沉积下来。某些β-Co$(OH)_2$会再溶解、再沉积，在活性物质颗粒表面充分地均匀分布。β-$Co(OH)_2$在充电后又会转化为高导电性的β-CoOOH，从而在$Ni(OH)_2$颗粒和基体间提供了一个很好的导电网络，而且在放电过程中CoOOH不会被还原，在电极的整个使用过程中成为了永久性的集流体。只有经过溶解、再沉积和充电过程后生成的CoOOH才具有更大的比表面积、更好的导电性，在活性物质表面分布更均匀。

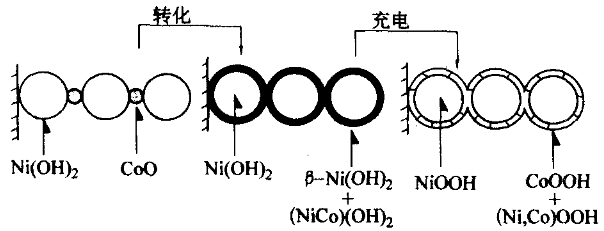


图16.2-16 CoO溶解-再沉积的作用机理

为了减少活性物质之间以及活性物质与基板之间的接触电阻，在活性物质的表面包覆一层导电性物质也是一种很有效的方法。如用化学还原的方法在氢氧化镍的表面上包覆了一层金属Co、$Co(OH)_2$或CoOOH。研究表明，当包覆量为3%～5%（质量分数）时，镍电极的放电比容量、放电平台显著提高。

目前在球形氢氧化镍产品的合成中一般都会在镍盐溶液中加入适量的钴盐，即将Ni^{2+}离子与一定量的Co^{2+}离子共同沉积下来得到内掺Co的氢氧化镍样品。研究表明，以共沉积方式添加的Co元素可以部分取代了Ni的位置，Co与Ni以固溶体的形式存在，从而有助于增加活性物质晶格中的缺陷度，提高质子固相扩散速率，改善镍电极的电化学性能。

自发现了Co元素对镍电极性能的较大改善作用后，Co元素添加剂的研究在镍电极添加剂研究领域中就占有了一席重要的地位。Co元素添加剂对镍电极的改善作用可归纳为以下几点：①提高氢氧化镍活性物质的导电性、质子扩散速率和电化学反应可逆性；②改善微晶的粒径大小；③增大放电比容量，提高活性物质利用率；④提高析氧过电位和充电效率；⑤提高镍电极的循环性能；⑥减少Fe元素对镍电极的"毒害"作用，等等。关于Co及其化合物在氢氧化镍活性物质中的最佳掺杂方式和最适合的掺杂量，不同的研究者有不同的结论。但普遍认为，过多Co元素导电剂的添加只会导致镍电极性能的下降。

4.4.2 镍正极的膨胀抑制剂

镍电极在充放电的过程中，尤其是在碱液浓度较大或较长时间的充电条件下，易有γ-NiOOH生成，而且γ-NiOOH的量会随着充放电循环的进行而逐渐增加。由于γ-NiOOH的密度（3.79 g/cm^3）小于β-NiOOH的密度（4.68 g/cm^3），所以当β-NiOOH转化为γ-NiOOH后，活性物质的体积增加44%。因此镍电极随着γ-NiOOH量的增加其体积会变大，当完成350周的循环后，镍电极的体积会膨胀34%。镍电极发生严重膨胀后导致极片变形、破裂、掉粉。而且由于镍正极的膨胀，正极还会吸收隔膜中的部分电解液，导致隔膜的干枯，从而加速了电池的失效。因此为了减少镍电极的膨胀，提高电极的循环寿命，必须向活性物质中添加膨胀抑制剂。

研究表明，Cd元素可有效抑制γ-NiOOH的生成，尤其有Co元素和Cd元素共同作用时，其抑制膨胀的效果更好。由于Cd对环境有污染，因此人们把注意力又转向了Zn元素抑制镍电极膨胀的研究。实验认为，能够取代Ni^{2+}而且有价态不变特点的离子都可以与Ni^{2+}共沉积，并用作镍电极的膨胀抑制添加剂，在尝试了Ca^{2+}、Zn^{2+}、Mg^{2+}三种离子后发现，抑制镍电极膨胀效果最好的是Zn^{2+}离子，其次是Mg^{2+}离子。同时，Zn元素还可以有效抑制β-NiOOH向γ-NiOOH的转化，从而抑制电极的膨胀。

添加剂对镍电极的作用概括为以下几个重要方面：①有助于揭示镍电极的组成、结构、反应历程以及影响镍电极电化学性能的因素；②提高镍电极的导电性、活性物质利用率以及放电比容量、放电电位等电化学性能；③抑制镍电极膨胀，延长其使用寿命。

4.5 镍电极高温性能的改善

镍氢电池的电容量是按照正极容量限制的原则，即负极容量超过正极容量，这样在充电的末期，正极产生的氧气可以在负极表面被还原为水和氢氧根离子，从而减轻了电池的内部压力。但当正极析氧速度增加时，氧气会加速对负极储氢合金表面的氧化，使之失去储氢的能力并降低其对氧气复

合反应的催化作用，导致电池内压剧升和电池性能恶化。作为电动汽车和混合电动汽车的电池，镍氢电池一般在高于40℃的环境下工作，因此改善高温下正极的充电效率和抑制氧气的析出成为了一个重要的研究方向。

正极氧化反应和析氧反应的标准平衡电势较为接近，因此镍电极在充电过程中总会伴随着析氧反应。当镍电极在常温下充电时，充电曲线明显分为两个平台，分别对应氧化反应和析氧反应。当温度升高时，由于析氧反应的过电位会降低，而且在温度、压力、电解液浓度等各项影响因素中，温度对析氧反应的电极电位的影响最大，因此析氧反应过电位的降低幅度超过了氧化反应，即当环境温度升高后，氧化反应与析氧反应的电极电位的差值是缩小的，即更多的电量用于氧气的析出反应。因此充电效率大大降低，放电比容量也随之减小。如高温60℃下镍电极的0.2C倍率放电比容量还达不到常温下的50%。

目前的研究发现，除了加强对镍氢电池热处理系统的优化设计外，优化电解液成分和优化正极活性物质的组成这两种方法可有效提高析氧过电位，从而提高镍电极的高温充电效率并抑制氧气的析出。

4.5.1　电解液组分的优化

在电解液中添加适量的LiOH对镍电极高温充电效率的改善有非常明显的作用。这主要是由于：①在充放电的过程中，Li^+可逐渐嵌入到$Ni(OH)_2$的晶格中。当Li^+进入晶格中后，电子同时也从集流体进入到晶体中以维持平衡，当晶体中有少量Li^+时晶体为p型半导体，当较多的Li^+进入后，就成为n型半导体，因此Li^+的嵌入增大了氢氧化镍在充电时的缺陷和质子的扩散速率。②Li^+在氢氧化镍晶格中的存在可改善氢氧化镍的晶粒度，并消除Fe^{3+}等杂质的影响。③吸附在$Ni(OH)_2$颗粒表面，阻止颗粒长大聚结，提高电极活性物质利用率。④Li^+被吸附在$Ni(OH)_2$上，也可增大析氧反应的极化，从而提高高温充电效率，抑制氧气的析出，使镍电极在高温下更稳定。此外，在电解液中添加适当比例的NaOH和LiOH的复合添加剂，组成K-Na-Li三元电解液也是改善镍电极高温性能的有效途径。

4.5.2　正极活性物质组成的优化

优化正极活性物质的组成，即添加合适的正极添加剂也是提高充电效率的有效方法。此方面的添加剂研究较多的有Co、Ca、Ba以及稀土等元素的化合物。

钴元素是有效地降低氧化电位和提高充电效率的添加剂，Co的加入可降低氢氧化镍的氧化电位，使较多的电量用于$Ni(OH)_2$的充电反应，提高充电效率。如利用电化学的方法使Ni与Co形成共沉积的氢氧化物，其中晶格中Co元素的添加，可增加镍电极的可逆性，从而提高充电效率，减少氧气的析出。Co与其他元素化合物组成的复合添加剂也对镍电极的高温性能有明显的改善作用。如$Ba(OH)_2$与Co化合物的作用相似，可溶解并沉积在氢氧化镍表面，从而提高析氧过电位，改善镍电极的充电效率、放电深度、活性物质利用率等性能。Ca的化合物如CaF_2、$CaCO_3$、$Ca(OH)_2$等也是改善镍电极高温性能常用的添加剂，特别是复合添加剂效果比单一添加剂效果好，复合添加剂可以使镍电极在25～60℃的较宽温度范围内都具有良好的性能。

研究发现，可抑制氧气析出的添加剂一般都有sp闭壳层结构，如Zn^{2+}、Ca^{2+}、Y^{3+}等。而稀土元素的离子也具有特殊的sp闭壳层电子结构。近年的研究发现，稀土元素尤其是重稀土元素化合物在抑制氧气析出、提高镍电极高温充电效率方面效果较为显著。同时实验证明，重稀土元素的氧化物与氢氧化镍活性物质机械混合后在浓碱的作用下，重稀土元素氧化物可溶解并于活性物质表面形成水合氢氧化物薄膜，这种薄膜导电性差，因此可起到阻碍析氧过程中电子传递的作用，从而减少氧气的析出。

元素Y对于提高镍电极高温性能方面的作用也十分显著。采用机械混合、表面包覆和化学共沉积方式添加Y均可不同程度地改善镍电极高温性能。外掺Y_2O_3操作简单易行，但难以控制电极片的均匀性，电极性能有一定偏差。表面包覆的方式可在球形$Ni(OH)_2$的表面均匀地包覆了一层$Y(OH)_3$，高温性能良好且稳定，但最佳掺杂比例会随着充放电流以及温度的变化而有所不同。内掺杂Y元素后，Y仍然趋向于表面富集，类似于球形$Ni(OH)_2$的表面均匀地包覆了一层$Y(OH)_3$。

总之，改善MH/Ni电池正极高温性能的根本途径就是降低氧化电位或提高析氧过电位，从而增加氧化电位与析氧电位之间的差值，使得更多的电量用于充电反应，最终提高充电效率，抑制氧气的析出。

自储氢合金发现以来，储氢合金作为电极材料的研究一波三折，其中基础研究的关键突破促进了MH/Ni电池的研制、开发和产业化进程。目前储氢合金和MH/Ni电池的制备技术日臻完善，随着市场的需求，今后也将围绕MH/Ni电池的高能量密度、高功率密度和低成本化的要求，进行新型储氢合金电极材料和相关关键材料的探索研究。同时，从资源有效利用的角度出发，电池的失效机制研究和资源再生研究也值得关注。除碱性MH/Ni电池体系外，储氢合金还可以作为电极材料探索应用于质子导体全固态MH/Ni电池、金属氢化物碱性燃料电池和光充电金属氢化物/空气电池等。

编写：高学平（南开大学）
编写：阎　杰（南开大学）



第3章　储锂材料和锂离子电池

1　锂离子电池简介

1.1　锂离子电池发展概况

锂是自然界最轻的金属元素，具有较低的电极电位（-3.045 V vs.SHE）和高的理论比容量 3 860 mA·h/g。因此，以锂为负极组成的电池具有电池电压高和能量密度高等特点。锂一次电池的研究始于20世纪50年代，70年代进入实用化。由于其优异的性能，已广泛应用于军事和民用小型电器中，如导弹点火系统、潜艇、鱼雷、飞机、心脏起博器、电子手表、计算器、数码相机等，部分替代了传统电池。已实用化的锂一次电池有 Li-MnO_2、Li-I_2、Li-CuO、Li-$SOCl_2$、Li-$(CF_x)_n$、Li-SO_2、Li-Ag_2CrO_4 等。

锂二次电池的研究工作也同时展开，但锂二次电池使用金属锂作负极带来了许多问题。特别是在反复的充放电过程中，金属锂表面生长出锂枝晶，能刺透在正负极之间起电子绝缘作用的隔膜，最终触到正极，造成电池内部短路，引起安全问题。解决的办法一是对电解液，隔膜改进，解决枝晶问题。这方面的工作一直在延续，但目前尚未取得关键性突破。另一方面，人们提出采用新的电极材料代替金属锂。

1980年，M. Armand 提出了“摇椅式”二次锂电池的设想，即正负极材料采用可以储存和交换锂离子的层状化合物，充放电过程中锂离子在正负极之间来回穿梭，从一边“摇”到另一边，往复循环，相当于锂的浓差电池。随后 Murphy 和 Scrosat 等人通过小型原理电池的研究证实了锂离子电池实现的可能性。他们采用的正极材料是 $Li_6Fe_2O_3$、$LiWO_2$，负极材料是 TiS_2、WO_2、NbS_2 或 V_2O_5，电解液是 $LiClO_4$ + PC（碳酸丙烯酯）。这些电池比容量很低，充放电速率较慢，但初步表明了“摇椅式”二次锂电池概念的可行性。在研究之初，负极为锂源。与此同时，在80年代初期，Goodenough 提出了 $LiMO_2$（M = Co、Ni、Mn）化合物，这些材料均为层状化合物，能够可逆地嵌入和脱出锂，后来逐渐发展成为二次锂电池的正极材料。这类材料的发现改变了二次锂电池锂源为负极的思想。1987年，Auburn 和 Barberio 研究了 $MoO_2(WO_2)$ | $LiPF_6$-PC | $LiCoO_2$ 体系，他们直接将含锂的正极材料如 $LiCoO_2$ 和不含锂的插层化合物如 MoO_2、WO_2 组装为锂离子电池，此类电池仍存在缺点，就是锂离子在 MoO_2、WO_2 中的扩散很慢，限制了该体系的放电速率，而且容量也不高。

日本 SONY 公司通过对碳材料仔细的研究，1990年宣布成功开发出以碳作为负极的二次锂电池，于1991年6月投放市场。后来，这种不含金属锂的二次锂电池被称为锂离子电池。SONY 的电池负极材料为焦炭，正极材料为 $LiCoO_2$，锂盐溶于丙烯碳酸酯和乙烯碳酸酯混合溶剂作为电解液。1990年，Dahn 等注意到，锂离子在 PC 电解液体系中可以嵌入石墨，但由于溶剂共嵌入而导致石墨结构破坏。而结晶度差的非石墨化碳（石油焦）对溶剂的影响不太敏感。这些研究解释了 SONY 公司电池体系成功的原因。

相对于当时广泛使用的其他二次电池体系，SONY 公司报道的二次锂电池电池具有高电压、高容量、循环性好、自放电率低、对环境无污染等优点。因此一经推出，立即激发了全球范围内研究和开发二次锂电池的热潮。目前，人们还在不断研发新的电池材料，改善设计和制造工艺，提高其性能。以18650型锂离子电池为例，1991年 SONY 公司产品的容量为 900 mA·h，目前已达到 2 550 mA·h。

1.2　锂离子电池的工作原理：嵌入化合物与嵌入反应

锂离子电池工作原理如图16.3-1所示。充电过程中，锂离子从正极材料中脱出，通过电解质扩散到负极，并嵌入到负极晶格中，同时得到由外电路从正极流入的电子，放电过程则与之相反。正负极材料一般均为嵌入化合物（intercalation compound），在这些化合物的晶体结构中存在着可供锂离子占据的空位。空位组成1维、2维或3维的离子输运通道。例如，$LiCoO_2$ 和石墨为具有2维通道的层状结构的典型的嵌入化合物。分别以这两种材料为正负极活性材料组成锂离子电池，则充电时电极反应可表示为：

正极　　$LiCoO_2 \longrightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^-$

负极　　$C + xLi^+ + xe^- \longrightarrow Li_xC$

电池总反应　　$LiCoO_2 + C \longrightarrow Li_{1-x}CoO_2 + Li_xC$

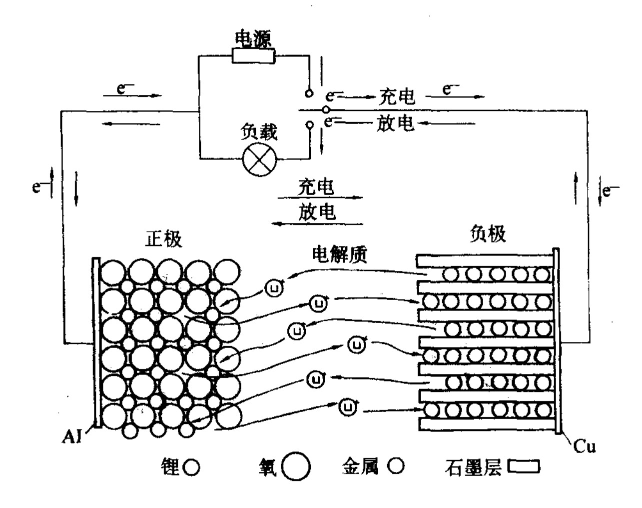


图16.3-1　锂离子电池工作的原理示意图

表16.3-1　四种二次电池的基本性能比较

电池种类	工作电压 /V	比能量 /W·h·kg^{-1}	比功率 /W·kg^{-1}	循环寿命 /次	自放电率 /10^{-2}月$^{-1}$
铅酸电池	2.0	30～50	150	150	30
镍镉电池	1.2	45～55	170	170	25
镍氢电池	1.2	70～80	250	250	20
锂离子电池	3.6	120～200	300～1 500	1 000	5

1.3　锂离子电池的特点

和目前常见的二次电池相比（表16.3-1），锂离子电池具有以下优点：

1）工作电压高，达到3.6 V，相当于3节 Ni-Cd 或 Ni-MxH 电池；

2）能量密度高，目前锂离子电池重量比能量达到 180 W·h/kg，是镍镉电池（Ni-Cd）的四倍，镍氢电池（Ni-MxH）的两倍；

3）能量转换效率高，锂离子电池能量转换率达到96%，而 Ni-MxH 为55%～65%，Ni-Cd 为55%～75%；



4）自放电率小，锂离子电池自放电率小于 2%/月；

5）循环寿命长，Sony 公司 18650 型锂离子电池循环 1 000次，容量保持率达到 85%以上；

6）具有高倍率充放电性，Saft 公司最近研制的高功率型锂离子电池的功率密度达到 4 000 W/kg；

7）无任何记忆效应，可以随时充放电；

8）不含重金属及有毒物质，无环境污染，是真正的绿色电源。

1.4　锂离子电池主要应用和发展趋势

作为高性能二次电池，锂离子电池已经在消费电子领域得到了广泛应用，其在市场中所占份额也逐年递增，如图 16.3-2 所示。目前，锂离子电池主要应用在无线信息通信办公产品，如移动电话、笔记本电脑；数字娱乐产品，如数码相机和数码摄像机、个人数字助理（PDA）、便携式音乐和多媒体播放器（MD、CD、DVD、MP3、MP4）和电子图书等。

一方面，上述领域仍然在飞速发展，功能增强的电子器件对二次电池性能有了更高的要求。另一方面，锂离子电池的应用领域也在迅速扩大。不同的应用领域对电池性能的要求并不一样。锂离子电池的应用指标主要包括能量密度、功率密度、循环性、安全性、温度特性、价格。目前的单一电池体系还无法同时将所有指标做到最高。因此，针对不同需求，研究对性能指标侧重点不同的锂离子电池，是未来的发展趋势。

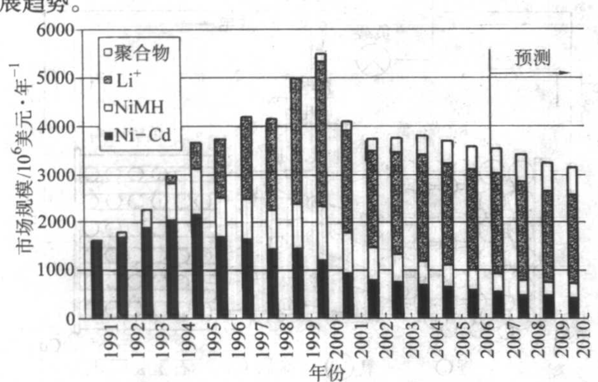


图 16.3-2　锂离子电池在市场中所占份额

具体而言，锂离子电池正朝着五个主要方向发展。

1）高能量密度电源　主要应用在无线信息通信办公产品和数字娱乐产品上。对于该类电池而言，提高电池的能量密度是关键。目前锂离子电池的能量密度为 150 ~ 200 W·h/kg，期望的电池能量密度高于 200 W·h/kg。此类电池，100%充放电深度下期望电池的循环性在 300 ~ 1 000 次（指容量保持率在 70%），功率密度在 200 ~ 1 000 W/kg 即可。由于电池功率密度较低，对安全性、工作温度范围和价格的要求不是很苛刻。对于一些军事用途、循环性的要求，还可以进一步降低。

2）高功率动力电源　主要应用在交通运输工具、无绳电动工具、其他大功率器件上。对于该类电池而言，电池的功率密度特性更重要。目前锂离子电池的功率密度可以达到 800 ~ 1 500 W/kg，今后发展的目标为 2 000 ~ 10 000 W/kg。这样的功率要求，现在只有超级电容器可以达到，但是其能量密度小于 10 W·h/kg。而目前开发的锂离子电池在高功率状态使用时，能量密度可以保持在 40 ~ 60 W·h/kg，具有明显的优势。随着混和动力车和电动汽车的普及，对于高功率电池的需求十分迫切。如果上述发展目标能够实现，将可以在各类应用中取代目前的铅酸电池、Ni-Cd 电池、超级电容器等，以提高能量的利用效率，减少对环境的压力。此类电池应用时的自然环境多种多样，开发电池时必须满足对安全性、温度特性、价格、自放电率方面较高的要求。

3）长寿命储能电池　主要应用如后备电源（UPS）、电站电网调峰用电源，与太阳电池、燃料电池、风力发电配套的分散式独立电源体系中的储能电池等。这方面的应用希望电池的使用寿命达到 10 ~ 20 年，免维护，性能稳定，价格低廉。由于对电池的体积和重量没有严格的要求，因此对单体电池功率密度和能量密度的追求没有前两类高。但对电池的循环寿命、温度特性和自放电率有较高的要求。目前，应用在这些方面的锂离子电池还处于实验室研发阶段。

4）微小型锂离子电池　随着纳、微电子器件的发展，未来对微型二次电池会有一定的需求。如用在无线传感器、微型无人飞机、植入式医疗装置、智能芯片、微型机器人、集成芯片上。此类电池，根据应用的不同对电池性能指标的要求可能不一样。但由于维护困难，对稳定性、寿命有很高的要求。利用目前的微加工技术，实现锂离子电池的微型化，将不会太遥远。

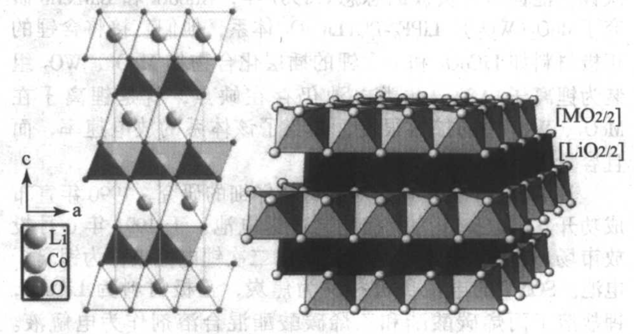
5）高能量密度、高功率密度锂离子电池　实际上，人们对既能保持高的能量密度，又能拥有高的功率密度，好的循环性的二次电池十分渴望。这样的电池，可以用在以二次电池为唯一能源的电动汽车、电动自行车或摩托车、无人飞机、数字化士兵系统电源、高度集成的多媒体信息处理系统电源等应用上。对于锂离子电池而言，这要求电极材料既能容纳大量的锂离子，又能允许锂离子高速嵌入脱出，并能保持结构稳定性。这些应用对材料开发提出了很高的要求。

2　锂离子电池几种主要的正极材料

从晶体结构考虑，目前锂离子电池的正极材料主要为三种，具有层状结构的 $LiMO_2$（M = Co，Ni，NiCo，NiCoMn），尖晶石结构的 $LiMn_2O_4$，橄榄石结构的 $LiMPO_4$（M = Fe，Mn，Co）。下面分别介绍。

2.1　$LiCoO_2$

层状结构的典型代表为 $LiCoO_2$，其晶体结构为 α-$NaFeO_2$ 型，属于六方晶系，$R\bar{3}m$ 空间群，氧原子呈现 ABCABC 立方密堆积排列，在氧原子的层间锂离子和钴离子交替占据其层间的八面体位置，其晶格常数为 $a = 2.82$，$c = 14.06$，如图 16.3-3 所示。



(a) $LiCoO_2$的结构示意图　　(b) α-$NaFeO_2$型结构

图 16.3-3　$LiCoO_2$ 的晶体结构

$LiCoO_2$ 为半导体，室温下的电导率约为 10^{-3} S/cm，电子电导占主导作用。锂在 $LiCoO_2$ 中的室温扩散系数在 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ cm²·s之间，锂完全脱出对应的理论比容量为 274 mA·h/g。

在实际应用中，锂离子脱出量达到一定程度后，由于脱锂态的 $Li_{1-x}CoO_2$（$x < 0.55$）具有较高的氧化性，导致电解



液的分解和集流体的腐蚀，以及电极材料结构的不可逆相变。为保持材料良好的循环性能，实际电池中将 $LiCoO_2$ 的组分控制在 $Li_{0.5}CoO_2$ 的范围内，可逆容量为130～150 mA·h/g之间。

该材料最常用的合成方法为固相反应法。在应用过程中，主要存在过充电条件下的安全性低、循环性差等问题。目前掺杂和表面修饰是解决这些问题的两个主要途径。

在表面修饰方面，已经研究过的包覆层材料包括 SnO_2、Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、$LiAlO_2$、$AlPO_4$ 等。目前认为，对于提高 $LiCoO_2$ 容量并保持循环性最为有效的包覆材料为 $AlPO_4$。对于表面修饰层的作用，Cho 等人认为充电到4.4 V时，修饰层能够抑制材料由单斜相向六方相的转变。后来，刘立君等人通过现场同步辐射X射线衍射手段，仔细研究了表面包覆 Al_2O_3 的 $LiCoO_2$ 在充放电过程中的结构变化，证明表面包覆层的作用并不是抑制结构相变，恰恰相反，表面包覆层的样品可以发生可逆相变，未包覆的样品不能经历可逆相变。王兆翔等人通过光谱的研究进一步证明，表面包覆层的作用主要是防止电解液与具有较强氧化能力的 $Li_{1-x}CoO_2$ 接触，抑制充电时由于氧的析出导致的结构变化和表面负反应。

在材料的掺杂方面，主要研究了Ni、Fe、Mn、Mg、Cr、Al、B等元素。Uchida等研究表明，在 $LiCoO_2$ 中掺入20%的Mn，可以有效地提高材料的可逆性和循环寿命。Chung等研究了Al掺杂对 $LiCoO_2$ 微结构的影响，认为Al掺杂可以有效地抑制Co在4.5 V时的溶解，以及降低了 Li^+ 嵌入时 c 轴和 a 轴的变化，提高了材料的稳定性。Mg的掺杂可以提高 $LiCoO_2$ 材料的电子电导率，但并未提高材料的高倍率充放电性能，反而有所降低。

2.2　$LiNiO_2$

$LiNiO_2$ 具有和 $LiCoO_2$ 相同的层状结构，但局部 NiO_6 八面体是扭曲的，存在两个长Ni-O（2.09×10^{-10} m）和四个短的Ni-O（1.91×10^{-10} m）。$LiNiO_2$ 晶格参数 $a=2.878\times10^{-10}$ m，$c=14.19\times10^{-10}$ m。占位情况为Ni 3a（0，0，0），Li 3b（0，0，1/2）以及O 6c（0，0，z）与（0，0，$-z$）。其中 $z=0.25$，$c/a=4.93$。在 $Li_{0.95}NiO_2$ 中，Li^+ 的化学扩散系数达到 2×10^{-11} m²/s，$LiNiO_2$ 可逆容量为150～200 mA·h/g。

纯相的 $LiNiO_2$ 不容易制备，而且在充电时Ni容易进入Li层，阻碍锂离子的扩散，并且随着锂缺陷的增加，电极的电阻升高，使得材料的可逆比容量降低，循环性变差。在过充电时容易发生分解，释放出氧气和大量的热，存在安全性问题。为改善LiNiO2的结构稳定性和安全性能，Delmas、mDahn以及Ohzuku小组采用Co、Fe、Al、Mg、Ti、Mn、Ga、B等材料部分取代Ni，合成了一系列的 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ 掺杂化合物作为锂离子电池正极材料。高原等人为了提高 $LiNiO_2$ 的热稳定性和结构稳定性，通过同时掺杂Mg和Ti合成了 $LiMg_{0.125}Ni_{0.75}Ti_{0.125}O_2$。在3.0～4.5 V范围内，其可逆容量接近160 mAh/g，循环100周容量衰减大约15%。掺杂Co的材料 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ 目前已有小批量的生产和使用。

2.3　$LiMnO_2$

层状α-$NaFeO_2$ 结构的 $LiMnO_2$ 属于C2/m空间群，结构类似于 $LiCoO_2$ 和 $LiNiO_2$，但由于 Mn^{3+} 的Jahn-Teller效应导致结构的扭曲，如图16.3-4所示。层状 $LiMnO_2$ 在循环过程中容易向稳定的尖晶石结构转变，引起循环性能恶化。层状结构的 $LiMnO_2$ 不能直接合成，主要由 $NaMnO_2$ 经过离子交换反应制备。这些缺点导致该材料研究较少。

2.4　$LiNi_{1-x}Co_xO_2$

$LiNi_{1-x}Co_xO_2$ 具有与 $LiNiO_2$ 相同的晶体结构，Co替代部分Ni进入八面体3a位置，抑制了与 Ni^{3+} 有关的Jahn-Teller扭曲，提高了材料的循环性能和热稳定性。SAFT公司采用 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ 作为高比能量锂离子电池的正极材料。Berkeley实验室对SAFT合成的 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 材料进行了细致的研究，结果表明，虽然在常温条件下电池保持了较好的循环特性，但在高温循环条件下，由于电极阻抗的升高，导致电池容量下降较快。Raman光谱研究发现，循环过程中Ni-Co-O出现相分离。因此，$LiNi_1-xCo_xO_2$ 正极材料长期循环时，仍然存在结构不稳定问题。

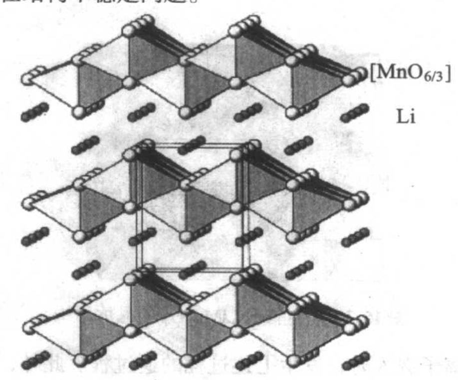


图16.3-4　层状 $LiMnO_2$ 的晶体结构

2.5　$LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$

$LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 具有和 $LiNiO_2$ 相同的六方结构。在 $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 晶体结构中，镍和锰分别为+2和+4。当材料被充电时，随着锂离子的脱出，晶体结构中的 Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{4+}，而 Mn^{4+} 则保持不变。6LiMAS NMR测试结果表明，在 $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 中，锂离子不仅存在于锂层，而且也分布在 Ni^{2+}/Mn^{4+} 层中，主要被 $6Mn^{4+}$ 包围，与 Li_2MnO_3 中相同。但充电到 $Li_{0.4}Ni_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 时，所有过渡金属层中的锂离子都脱出，剩余的 Li^+ 分布在锂层靠近Ni的位置。

Ohzuku等利用 $LiOH\cdot H_2O$ 与Ni，Mn的氢氧化物在1 000℃下空气中合成了 $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 正极材料。在2.75～4.3 V的充放电电压范围内，可逆比容量达到150 mA·h/g，具有较好的循环性能。鲁中华等利用与Ohzuku类似的方法合成出一系列具有层状结构的正极材料 $Li[Ni_xLi_{(1/3-2x/3)}Mn_{(2/3-x/3)}]O_2$ 和 $Li[Ni_xCo_{1-2x}Mn_x]O_2$（$0\leqslant x\leqslant1/2$）。DSC结果表明该类材料的耐过充性与热稳定性优于 $LiCoO_2$。

2.6　$LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO_2$

具有层状结构的 $LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO_2$ 得到了广泛研究。其中 $x=0.1$，0.2，0.33，0.4研究得最多。目前认为，该化合物中Ni为2价，Co为3价，Mn为4价。Mn^{4+} 的存在起到稳定结构的作用，Co的存在有利于提高电子电导，充放电过程中Ni从2价变到4价。该材料的可逆容量可以达到150～190 mA·h/g，且具有较好的循环性和高的安全性。目前已在新一代高能量密度小型锂离子电池中得到应用。

2.7　$LiMn_2O_4$

$LiMn_2O_4$ 为尖晶石结构（图16.2-5），属于Fd3m空间群，氧原子呈立方密堆积排列，位于晶胞的32e位置，锰占据一半八面体空隙16d位置，而锂占据1/8四面体8a位置。空的四面体和八面体通过共面与共边相互连接，形成锂离子扩散

的三维通道。锂离子在尖晶石中的化学扩散系数在 10^{-14} ~ 10^{-12} m^2/s 之间。$LiMn_2O_4$ 的理论容量为 148 mA·h/g，实际容量约为120 mA·h/g。

锂离子从尖晶石 $LiMn_2O_4$ 中的脱出分两步进行，锂离子脱出一半发生相变，锂离子在四面体 8a 位置有序排列形成 $Li_{0.5}Mn_2O_4$ 相，对应于低电压平台。进一步脱出，在 $0<x<0.1$ 时，逐渐形成 γ-MnO_2 和 $Li_{0.5}Mn_2O_4$ 两相共存，对应于充放电曲线的高电压平台。对于 $LiMn_2O_4$ 而言，锂离子完全脱出时，晶胞体积变化仅有 6%，因此该材料具有较好的结构稳定性。

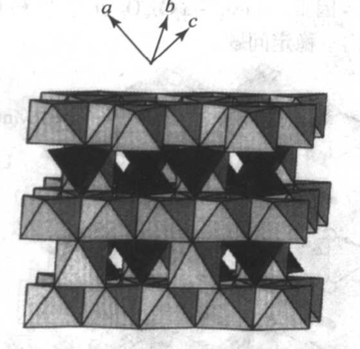


图 16.3-5　尖晶石 $LiMn_2O_4$ 的晶体结构

锂离子嵌入时，发生上述过程的逆过程。此外，锂离子还可以在尖晶石空的八面体 16c 位置进一步嵌入，形成 $Li_2Mn_2O_4$，其嵌入电化学反应发生 3.0 V 左右。锂离子在该电压区间嵌入与脱出时，由于 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应使晶胞作非对称性膨胀与收缩，引起尖晶石结构由立方对称向四方对称转变，材料的循环性能恶化。

$LiMn_2O_4$ 存在着高温循环与储存性能差的缺点。其原因主要是在深放电和高倍率充放电状态下，3.0 V 电压区间易形成 $Li_2Mn_2O_4$。在高电位下，电解液的氧化分解会产生一些酸性的产物，该产物会侵蚀尖晶石 $LiMn_2O_4$，从而引起 Mn 的溶解。电解液中残余的水分也会引起 $LiPF_6$ 分解，分解产生的 HF 同样会引起锰的溶解。而锰的溶解又会破坏材料的晶体结构，造成缺陷尖晶石的产生，从而进一步恶化材料的电化学性能。因此，锰的溶解是 $LiMn_2O_4$ 容量损失的主要原因。

为解决这些问题，掺杂和表面修饰方法被广泛采用。Li、Mg、Al、Ti、Ga、Cr、Ni、Co 等元素部分取代 Mn，可以有效地提高 $LiMn_2O_4$ 的结构稳定性，改善材料的循环性能。其中较为有效的掺杂元素是 Li、Al 和 Cr。Li 过量可以提高 Mn 的平均化合价，减小材料的 Jahn-Teller 型变，合成锂过量的非化学计量比的 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ 可以有效地提高材料的循环特性；Al 掺杂可起到同样效果；Cr^{3+} 的半径与 Mn^{3+} 相近，能以稳定的 d^3 结构存在于八面体配位中，提高材料的结构稳定性。0.6%的 Mn 被 Cr^{3+} 取代后，材料经过 100 周循环，容量仍为 110 mA·h/g。表面包覆 Co_3O_4、Al_2O_3、ZrO_2、ZnO、carbon、Ag、聚合物等方法被广泛采用。目前应用较多的为 Al_2O_3 包覆，材料的高温循环性和安全性大大提高。

对于 $LiMn_2O_4$ 基正极材料而言，Mn 在自然界中资源丰富，成本低，材料的合成工艺简单，热稳定性高，耐过充性好，放电电压平台高，动力学性能优异，对环境友好，目前已在大容量动力型锂离子电池中得到应用。

2.8　橄榄石结构 $LiMPO_4$

橄榄石结构（Olivine）的 $LiMPO_4$（图 16.3-6）属于正交晶系，D^{16}2h-Pmnb 空间群，每个单胞含有四个单位的 $LiMPO_4$。研究最多的为 $LiFePO_4$，首先由 Goodenough 小组提出。

$LiFePO_4$ 的晶格参数为：$a=6.008\times10^{-10}$ m，$b=10.324\times10^{-10}$ m，$c=4.694\times10^{-10}$ m。锂离子从 $LiFePO_4$ 中完全脱出时，体积缩小 6.81%。与其他锂离子电池正极材料相比，它的本征电导率低（10^{-12} ~ 10^{-9} $S\cdot cm^{-1}$），Li^+ 在 $LiFePO_4$ 中的化学扩散系数也较低，恒流间歇滴定技术（GITT）和交流阻抗技术（AC）测定的值在 1.8×10^{-16} ~ 2.2×10^{-14} cm^2/s。较低的电子电导率和离子扩散系数是限制该类材料实际应用的主要因素。

为了解决这一问题，采用了多种改进方法，如采用碳或金属粉末表面包覆的方法来提高材料的电接触性质，采用掺杂的方法提高本征电子电导，如 Chung 等通过异价元素（Mg，Al，Zr，Ti，Nb，W 等）代替 $LiFePO_4$ 中的 Li^+ 进行体相掺杂，掺杂后的材料的电子电导率提高 8 个数量级，从未掺杂前的 10^{-10} ~ 10^{-9} S/cm 提高到超过 10^{-2} S/cm。Valence 公司利用碳热还原法合成的掺杂 Mg 的 $LiFe_{0.9}Mg_{0.1}PO_4$ 材料，可逆容量达到 151 mA·h/g，接近 $LiFe_{0.9}Mg_{0.1}PO_4$ 的理论比容量 156 mA·h/g，具有很好的结构稳定性。中科院物理所的研究发现，Li 位掺杂 1% Cr 可使电子电导率提高 8 个数量级，但掺杂并未使得正极材料 $LiFePO_4$ 的高倍率充放电性能得到改善。分子动力学研究表明 $LiFePO_4$ 是一维离子导体，Cr 在锂位掺杂阻塞了 Li^+ 通道，虽然电子电导率增高了，但离子电导率却降低了，因而影响了倍率性能。最近，王德宇研究发现，钠在锂位或铁位的掺杂，结合表面包覆的材料倍率性能较好。主要的原因是既提高了颗粒的电接触和本征电子电导，又没有降低离子的输运性能。

$LiFePO_4$ 成本低，资源丰富，结构稳定，热稳定性高。有望用在动力电池或储能电池中。

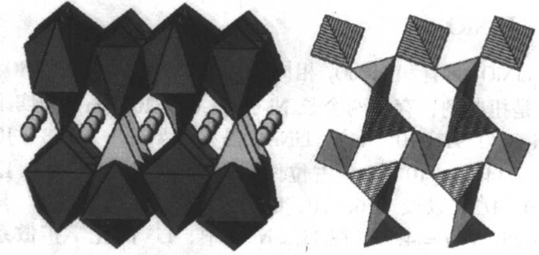


图 16.3-6　橄榄石结构 $LiMPO_4$

除了 $LiFePO_4$，$LiMnPO_4$ 也引起了广泛关注。$LiMnPO_4$ 晶格参数为：$a=6.108\times10^{-10}$ m，$b=10.455\times10^{-10}$ m，$c=4.750\times10^{-10}$ m，其脱嵌锂电压在 4.1 V 左右，电化学活性不高。Sony公司研究发现，通过合成原料中添加炭黑的工艺制备出具有细小颗粒的掺杂 Fe 的 $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ 具有较好的脱嵌锂离子性能，当 $x=0.5$ 时，容量达到最大值。锂离子脱出包括两个步骤：3.5 V 电压平台脱锂，Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+}，接着 4.1 V 电压平台脱锂，Mn^{2+} 被氧化成 Mn^{3+}。在充放电过程中 $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ 的局部结构变化是完全可逆的，并且在 $0\leqslant x\leqslant1$ 的范围内，Mn^{3+} 的局部结构没有任何明显的变化。这表明即使在 Mn 含量很高时，锂离子从材料结构中的脱出没有内在本质的障碍。Padhi 等人系统地研究了 $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$（$x=0.25$，0.50，0.75，1.0）的电化学充放电性质，并且发现，随着 Mn 含量的升高，4.1 V 平台逐渐变长。但当 Mn 的含量大于 0.75 时，总容量迅速降低。

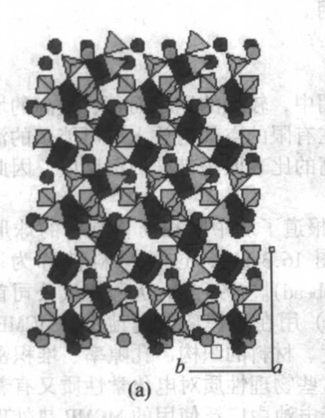
2.9　高容量高电压正极材料

提高电池的能量密度，主要通过两个途径：提高电极材料的容量和工作电压。锂离子电池中使用的正极材料，可逆容量一般在 110 ~ 180 mA·h/g，工作电压小于 4.1 V。容量高于这一范围，具有较高工作电压的正极材料一直是研究热

点。下面简单介绍在这些方面的探索性工作。

Cho 等制备了具有六方层状结构（$R3\bar{}m$）的 $Li_{2+x}Mn_{0.91}Cr_{1.09}O_4$（$x$ = 0.7，0.9，1.1，1.3）材料，其中名义配比为 $Li_{3.1}Mn_{0.91}Cr_{1.09}O_4$ 的可逆容量为 210 mA·h/g，充放电曲线为3～4.5 V的斜坡。其容量和循环性 55℃时高于室温，倍率性能较差。Grincourt 等报道 $Li_3CrMnO_{4+\delta}$ 的可逆容量达到 200 mA·h/g，吴香兰等报道 $Li_{3.07}Mn_{0.91}Cr_{1.06}O_{5.37}$ 的可逆容量达到 210 mA·h/g。这种材料可以认为是$Li[Cr_xLi_{1/3}Mn_{2/3}]O$ 的层状化合物，类似于 $Li[Ni_xLi_{1/3-2x/3}Mn_{2/3-x/3}]O_2$。但实际上，文献中报道的化合物并不能严格服从这一表达式，其实际配比的测量可能存在一定的误差，或者存在着少数锂离子占据间隙位的可能性，需要进一步研究。上述这些材料第一周充电容量高达 240～280 mA·h/g，这表明占据 a、b 位的锂基本上全部脱出。脱锂之后结构的变化还没有报道。上述材料中 Mn 为 4 价，Cr 为 3 价，充电过程中 Cr 由 3 价变到 6 价。

Nazar 小组报道了具有类似于 Nasicon 结构的$Li_3V_2(PO_4)_3$（图 16.3-7）。三个锂占据了三个不同的间隙位。该材料在 3～4.8 V 的范围内显示了三个电位平台，可逆容量为 200 mA·h/g，达到了其理论容量 197 mA·h/g，即三个锂完全脱出。


(a)

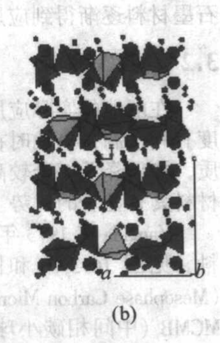

(b)

图 16.3-7　具有 Nasicon 结构的$Li_3V_2(PO_4)_3$

在此之前，具有 Nasicon 结构的材料已被广泛研究，例如 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$，$Li_2FeTi(PO_4)_3$，$Li_3Fe_2(AsO_4)_3$，$LiZr_2(PO_4)_3$，$Li_xFe_2(MoO_4)_3$，$Li_xFe_2(WO_4)_3$，$Li_xFe_2(SO_4)_3$，$LiFe_2(SO_4)_2(PO_4)$。但这些材料的性能均不如 $Li_3V_2(PO_4)_3$。

工作电压高于 4 V 的电极材料，一直受到关注。研究发现，在 $LiMn_2O_4$ 中通过掺杂，可以使材料在高于 4.2 V 时出现充电平台，并具有一定的容量。$LiCoPO_4$ 和 $LiNiVO_4$ 也显示了较高的充电电压。高电压材料需要稳定的电解质体系，现有的非水电解质体系稳定的电化学窗口一般小于 4.5 V，不能满足要求。表 16.3-2 中报道的材料普遍存在容量低，循环性差，效率低的问题。这可能与电解质在电极表面的负反应以及电极材料晶格氧的析出有关。此类材料的应用，还需要对电极材料和电解质材料作更深入广泛的研究。

表 16.3-2　具有尖晶石结构的 5 V 锂离子电池正极材料的电化学性能

化合物	5 V 电压/V	高电压区氧化还原电对	低于 4.2 V 容量/mA·h·g^{-1}	高于 4.2 V 区容量/mA·h·g^{-1}
$LiCr_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	4.8	Cr^{3+}/Cr^{4+}	70	55
$LiCrMnO_4$	4.8	Cr^{3+}/Cr^{4+}	0	75
$LiFe_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	4.9	Fe^{3+}/Fe^{4+}	75	50
$LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	5.1	Co^{3+}/Co^{4+}	70	60
$LiCoMnO_4$	5.0	Co^{3+}/Co^{4+}	10	95
$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	4.7	Ni^{2+}/Ni^{4+}	16	95
$Li_{1.01}Cu_{0.32}Mn_{1.67}O_4$	4.9	Cu^{2+}/Cu^{3+}	48	23
$LiCoPO_4$	4.8	Co^{2+}/Co^{3+}	0	100
$LiNiVO_4$	4.8	$Ni^{2+}/Ni3+/4+$	0	45

表 16.3-3 对几种主要的正极材料的性能作了相应的比较。目前在商业化锂离子电池中 $LiCoO_2$ 材料得到了普遍应用，随着锂离子电池在更广泛的领域内的推广应用，其他正极材料必然会逐渐应用。

表 16.3-3　几种主要正极材料性能比较

化学组成	研究时间	理论比容量/mA·h·g^{-1}	真实密度/g·cm^{-3}	实际比容量/mA·h·g^{-1}	首次效率/%	循环性	热稳定性	电压(对 Li)/V	合成
$LiCoO_2$	1980	275	5.1	140	96	500	一般	3.9	容易
$LiNiO_2$	1985	275	4.8	200	77		差	3.80	难
$LiMn_2O_4$	1983	148	4.2	120	96	400	好	4.1	容易
$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$	1992	275	4.78	>170	77		一般	3.80	较难
$LiMnO_2$	1996	286	—	200	—		差	3.0	难
$LiMn_{2-x}Ni_xO_4$	1996	148	—	120	75		一般	4.8	一般
$LiFePO_4$	1997	170	3.6	150	97	500	好	3.4	一般
$LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO_2$	2001	280	—	>160	85	500	好	3.85	一般

3　锂离子电池几种主要的负极材料

目前商业化锂离子电池中使用的负极材料主要是石墨化的碳材料和少量的非石墨化的硬碳材料，其他的负极材料仍处于基础研究阶段，并未形成应用规模。

3.1　石墨层间化合物与石墨负极材料

石墨为片层结构（图 16.3-8），层与层之间通过范德华力结合，层内原子间是共价键结合。石墨类的碳材料嵌锂时可形成不同“阶”的石墨层间化合物（图 16.3-9）。阶（stage）的定义为相邻的两个嵌入原子层之间所间隔的石墨层的个数，例如 1 阶的 Li-GIC 意味着相邻两个 Li 嵌入层之间只有一个石墨层，即 -Li-C-Li-C-结构（LiC_6）。在嵌锂达到 LiC_6 后，石墨层间距会从 3.34×10^{-10}m 增加到 3.7×10^{-10}m。

石墨层间化合物的研究开始于 1955 年，Herold 首先合成了石墨的插层化合物（Graphite Intercalation Compounds，GIC），后来 Guerard 与 Woo 等人通过化学方法将锂插入石墨片层结构的层间，形成了一系列的插层化合物，如 LiC_{24}、LiC_{18}、LiC_{12}、LiC_6 等。1970 年，Dey 和 Sullivan 发现锂可以通过电化学方法在非水有机电解质溶液中嵌入石墨。在 20 世纪 70

年代到80年代之间的初步研究发现，可逆嵌锂的发生与碳的选择和电解质的组成有关。后来Dahn的研究表明，电化学嵌锂到石墨中也可以逐渐形成一系列不同阶的插层化合物。对于石墨类负极材料而言，其充放电机理就是形成石墨层间化合物，最多可以达到 LiC_6，因此这类材料的理论容量为372 mA·h/g。表达式为

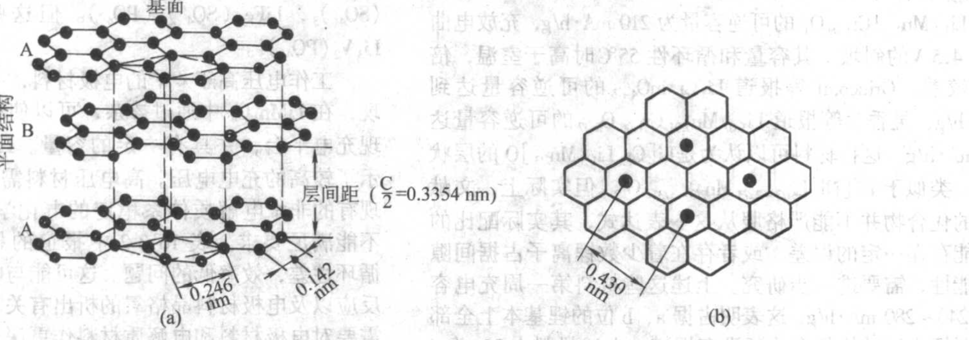


图 16.3-8　(a) 石墨的结构示意图　(b) LiC_6 中 Li 的占位

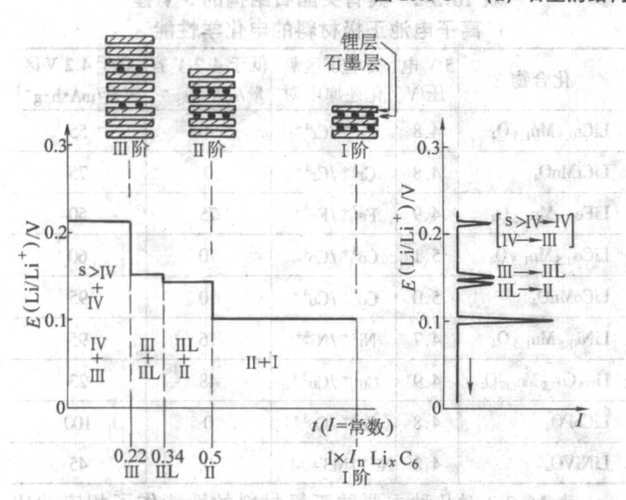


图 16.3-9　锂嵌入石墨的电位以及对应的不同阶的嵌入化合物

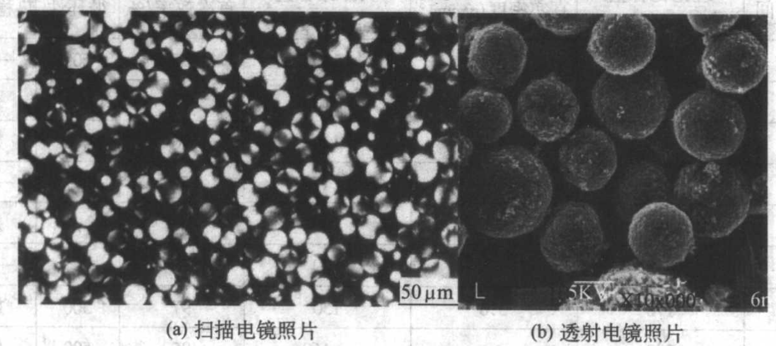
$$Li^+ + e^- + C_6 \longrightarrow LiC_6$$

石墨的层与层以较弱的范德华力结合，在含有机溶剂的电解质中，部分溶剂化的锂离子嵌入时会同时带入溶剂分子，造成溶剂共嵌入，使石墨片层结构逐渐被剥离，PC为溶剂的电解液体系中特别明显。SONY最早开发的负极材料为无序结构的针状焦，就是为了解决PC体系溶剂共嵌入问题。Dahn研究发现乙烯碳酸酯（EC）为基的电解液与石墨的兼容性更好，表面可以形成稳定的钝化膜。这一发现促使石墨材料逐渐得到应用。

3.2　MCMB

在电池的实际应用中，较低的比表面积、较高的堆积密度有利于制备电池时在有限的空间内放入尽可能多的活性物质，并且降低由于较高的比表面积带来的负反应。因此球形材料具有显著的优势。

Yamada在1973年报道了从中间相沥青制备的球形碳材料（见图16.3-10和图16.3-11），这种材料被称为MCMB（Mesophase Carbon Microbead）。1993年，大阪煤气公司首先将MCMB（中间相碳小球）用在了锂离子电池中。MCMB的石墨化程度、表面粗糙度、材料的织构、孔隙率、堆积密度与合成工艺密切相关。这些物理性质对电化学性质又有着明显的影响。目前在锂离子电池中广泛使用的MCMB热处理温度在2 800～3 200℃，粒径在8～20 μm，表面光滑，堆积密度为1.2～1.4 g/cm³。材料的可逆容量可以达到300～320 mA·h/g，第一周充放电效率为90%～93%。



(a) 扫描电镜照片　　(b) 透射电镜照片

图 16.3-10　(a) 浸渍沥青中的中间相碳球的光学显微照片，400℃，3 h和 (b) 1 000℃碳化的MCMB

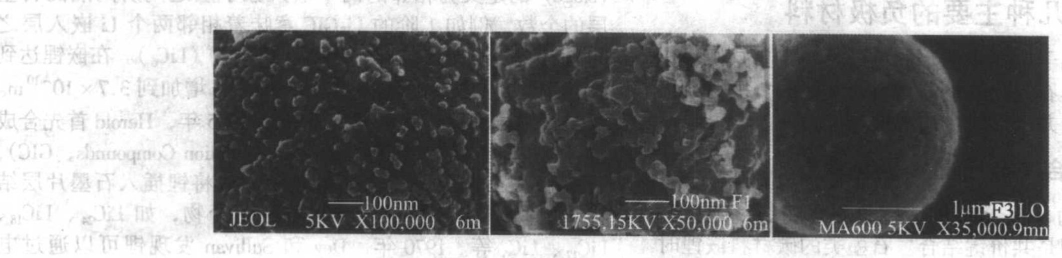


图 16.3-11　在制备过程中含不同添加剂的MCMB的表面

3.3 热解碳

将各种碳的气相、液相、固相前驱体热处理得到的碳材料称为热解碳。在碳负极材料的研究过程中，人们对许多热解碳材料进行了研究。根据材料石墨化的难易程度，分为软碳和硬碳。软碳指热处理温度达到石墨化温度后，处理的材料具有较高的石墨化程度。硬碳指热处理温度达到石墨化温度时，材料仍然为无序结构。一般而言，软碳的前驱体中含有苯环结构，例如苯、甲苯、多并苯、沥青、煤焦油等。硬碳的前驱体多种多样，包括多种聚合物、树脂类、糖类以及天然植物，如竹子、棉线、稻壳、树叶等。

无定型碳材料中没有长程有序的晶格结构，原子的排列只有短程序，介于石墨和金刚石结构之间，sp2 和 sp3 杂化的碳原子共存，同时有大量的缺陷结构。但是软碳和硬碳在结构上，存在着微细的差别。低温处理的软碳由于热处理温度低，存在着石墨微晶区域和大量的无序区。硬碳材料中基本不存在 3 ~ 4 层以上平行石墨片结构。主要为单层石墨片结构无序排列而成，材料中因此存在大量直径小于 1 nm 的微孔。

图 16.3-12 为三类典型碳材料的充放电曲线。图 16.3-12a 即石墨材料的充放电曲线，随锂的嵌入量不同，对应于不同的阶，电位曲线呈现不同的台阶。相对而言，石墨材料的电位曲线比较平坦。图 16.3-12b 为软碳（低温热解碳）的典型充放电曲线，它的嵌锂过程可以分为两部分；一部分是石墨微晶嵌锂过程，锂离子插入片层间，形成插入化合物，为一高于 0 V 的充放电平台；另一部分和无定形区有关，这些区域含有较多边缘碳原子，这些悬键和 H 元素相结合。锂离子脱出过程中显著地受到这些缺陷结构的影响，导致充电曲线严重滞后，电化学极化较大。图 16.3-12c 为硬碳材料的典型充放电曲线，包括在乱层石墨结构中嵌锂的斜坡段与在微孔中嵌锂的低电位平台。

这三类材料基本概括了目前所研究的碳负极材料的结构特点，上述充放电曲线也基本代表了这些材料的嵌锂特征。其中石墨类可逆容量略低，但初始充放电效率高（> 90%），且材料的堆积密度较高（> 1.2 g/cm³，如 MCMB，CMS）。软碳和硬碳材料第一周的不可逆容量的损失都较大，效率较低（< 85%），可逆容量一般在 400 mA·h/g 到 1000 mA·h/g 之间。就上述三类材料而言，改性石墨类主要用在高能量密度锂电池，硬碳类主要用在高功率锂离子电池。软碳目前还没有得到应用。

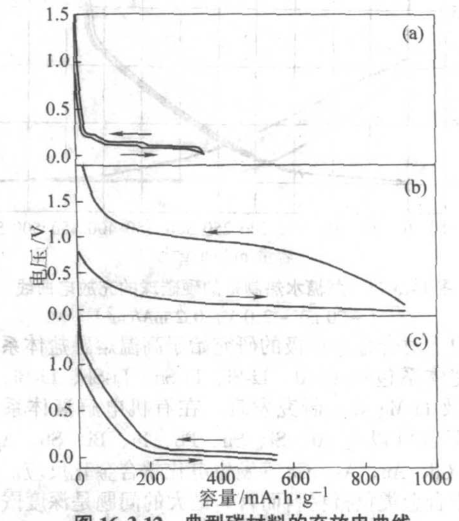


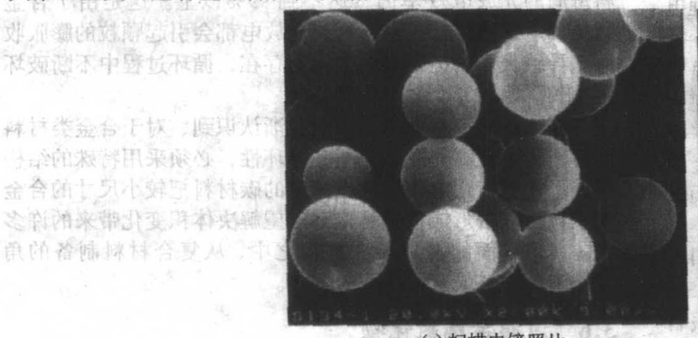
图 16.3-12　典型碳材料的充放电曲线

(a) 石墨；(b) 软碳；(c) 硬碳材料

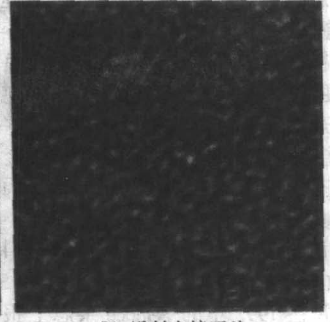
3.4 硬碳球

软碳类材料，如前述的 MCMB，可以通过液相抽提浸渍工艺制得球形材料。硬碳材料一般为热解制备，不存在成球机制，得到的材料呈不规则形状，堆积密度较低。

中科院物理所王庆等发现，将含碳的前驱体溶液（蔗糖、淀粉、葡萄糖等）在水热条件下加热一段时间，前驱体可以脱水成球。碳化后可以制得粒径分布较窄的硬碳球（图 16.3-13）。硬碳球具有球形外观，表面光滑，内部含有直径小于 2 nm 的微孔，为无序结构。



(a) 扫描电镜照片



(b) 透射电镜照片

图 16.3-13　从蔗糖出发水热制备的纳米孔硬碳球

扫描电镜照片透射电镜照片

该硬碳球的嵌锂行为与前面介绍的硬碳材料特征一致，由斜坡段和低电位平台段构成，见图 16.3-14。可逆容量为 430 mA·h/g，第一周效率为 73%。这一材料斜坡段的倍率性能很好。

低电位平台段对应的纳米孔储锂容量与孔结构和放电截止电压密切相关。较低的截止电压（须高于金属锂析出电位）有利于锂在纳米孔中的存储。这是由于孔中储锂的倍率性能较差。研究发现，较小的孔具有较高的储锂电位，在相同的电流密度和截止电压下，可以储存更多的锂。主要原因是由于锂在较小的孔储存时，吸附能较高，因此热力学储锂电位较高。

为了改善这一材料的电化学性能，采用了多种方法。例如降低硬碳球的粒径，可以显著增加储锂的容量，达到 700 mA·h/g，但是第一周效率较低（68%）。利用 CVD 方法将表面包覆一层碳，效率可以提高到 82%。

研究表明，锂在孔中存储，尽管显著增大了可逆容量，但由于倍率性能较差，且电位接近 0 V，不适合高倍率场合的应用。而斜坡段的储锂，循环性能和倍率性能较好，有望利用这部分容量，在动力电池上得到应用。

3.5 储锂合金与合金类氧化物

为了解决二次锂电池采用金属锂作为负极时容易粉化并

形成枝晶的问题，采用锂合金作为二次锂电池的负极以及后来在锂离子电池中采用能与锂发生合金化反应的材料一直得到了关注。

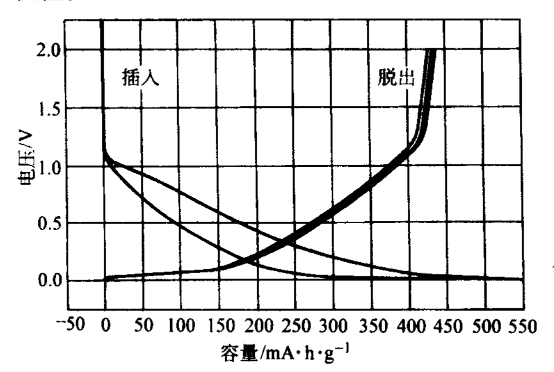


图 16.3-14　蔗糖水热制备的硬碳球的充放电曲线
（-20 mV - 2.0 V，0.2 mA/cm²）

历史上对合金类负极的研究始于高温熔融盐体系的锂合金，研究体系包括 Li-Al、Li-Si、Li-Sn、Li-Sb、Li-Bi、Li-Pb、Li-Cd 以及 Li-Mg 等。研究发现，在有机电解液体系中，锂在常温下也可以与 Al、Si、Sn、Pb、In、Bi、Sb、Ag、Mg、Zn、Pt、Cd、Au、As、Ge 等发生电化学合金化反应。

对于合金类负极材料而言，最大的问题是深度嵌锂和脱锂引起的较大的体积膨胀与收缩。例如，锂在 Al、Sb 中达到最大浓度时体积膨胀百分比达到 100%，而在 Sn 与 Si 中高达 310% 和 260%。这使得电极材料在反复的充放电过程中逐渐粉化并脱落，电池循环性变差。

为了解决合金材料的粉化问题，Huggins 提出将活性的 Li_xSi 合金均匀分散在非活性（所谓的非活性是指在一定的电位下不参与反应）的 Li_xSn 或 Li_xCd 中形成混合导体全固态复合体系；Shacklette 等人提出将锂合金分散在导电聚合物中形成复合材料；Bensenhard 提出将小颗粒合金嵌入到稳定的网络支撑体中。这些措施从一定程度上抑制了合金材料的粉化，但仍然没有达到实用化的要求。

自从摇椅式电池设计思想以及碳负极材料引入二次锂电池后，二次锂电池逐渐朝锂离子电池方向发展，这一转变标志着锂源负极的结束，负极材料不再需要含锂。虽然碳负极材料在 1990 以后得到了更多的关注，但是碳负极的可逆容量小于 370 mA·h/g，为了开发更高容量的负极材料，一些研究组开始对合金类材料重新引起关注。由于可以不含金属锂，在材料设计和制备上有了更多的方案。其中几个方面的研究，对今后设计合金类负极材料起了关键的作用。

1994 年底 Fuji 公司申请了通式为 $M^1M^2_pM^4_q$ 的负极材料专利，其中 M^1、M^2 为 Si、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、As 和 Sb，M^4 为 O、S、Se、Te 等。并在 1997 年的 Science 杂志上报告了其 ATCO（Amorphous Tin-based Composite Oxide）研究结果。这种玻璃态的物质具有 SnM_xO_y（其中 M 为 B、P、Al 等玻璃化元素）的通式，可逆容量达到 550 mA·h/g，可以循环 300 次。在报道之初，人们对其储锂机制并不了解。随后人们比较研究了 SnO、SnO_2，以及锡基氧化物玻璃的储锂机制。通过 XRD、Raman 光谱、循环伏安等研究，证明其储锂反应机理为：第一步放电时嵌入的锂首先与氧结合形成无定形的 Li_2O，同时合金元素被还原出来；随后嵌入的锂接着与合金元素发生合金化反应；在以后的充放电过程中，只涉及 Li 与合金元素的合金化与去合金化反应。通过高分辨透射电镜的研究发现，深度嵌锂后，Li-Sn 合金以纳米尺度均匀弥散在无定形 Li_2O 形成的网络中。这样的微结构有两个好处。首先，合金的尺度在纳米量级，单个晶粒的体积膨胀收缩幅度要大大减小，而且纳米晶粒具有较高的塑性。其次，循环过程中，合金材料的体积变化可以通过无定形 Li_2O 得到缓冲。因此，相对于单纯的合金材料，循环性大大提高。

由于合金类氧化物负极材料，第一周存在较大的不可逆容量损失，因此没有在实际锂离子电池中得到应用，但是通过上述研究，人们逐渐认识到降低合金尺寸，提供缓冲介质，可能是解决合金体积变化的有效途径。

借鉴合金类氧化物的研究结果，人们设计了两类材料来解决合金的粉化问题。一类是选择双活性元素金属间化合物，如 SnSb、SnAg、AgSi、GaSb、AlSb、InSb。这类金属间化合物，每一个元素都可以与 Li 发生合金化反应，但发生在不同的电位，在嵌锂过程中，一个活性相形成后分散在另一个活性相中。还有一类是活性合金元素和非活性金属的组成的金属间化合物，如 Sb_2Ti、Sb_2V、Sn_2Co、Sn_2Mn、Al_2Cu、Ge_2Fe、CuSn、Cu_2Sb、Cr_2Sb、SnFe、SnFeC 等。充放电过程中，活性相将分散在非活性相中。非活性相起到缓冲介质的作用，同时也可以增强导电性。但由于非活性物质的存在，比容量显著降低。这两类材料的循环性，相对于单一成分合金元素，都有不同程度的改善，但充放电效率并不高。

与此同时，杨军等人研究发现，采用电沉积的方法制备了超细（约 200 nm）的 Sn 及 SnSb、SnAg 金属间化合物，结果发现其循环性得到明显改善。通过化学沉积的办法制备了尺寸为 300 nm的 $Sn_{0.88}Sb$ 合金，循环 200 次可以保持 95% 的容量。李泓等人发现，将纳米尺寸的硅（80 nm）与炭黑混合后，材料的循环性得到显著改善，可逆容量可以达到 1 700 mA·h/g。这些研究表明，小尺寸材料对合金的循环性十分有利。

但是，对纳米合金的进一步研究发现，由于纳米材料有较大的表面积，表面能较大，因此在电化学循环过程中存在严重的电化学团聚问题。纳米合金也存在着较大首次容量损失，循环过程中容量逐渐衰减的问题，这主要由 5 个方面原因引起：表面氧化物、电解液的分解、锂被宿主材料捕获、杂质相的存在、活性颗粒在电化学循环过程中的团聚。

为了解决纳米合金的团聚问题，曾采用将纳米合金沉积在碳材料表面的方法，这显著改善了材料的循环性。但是材料每周的充放电效率仍然达不到 99% 以上。这是由于合金颗粒和电解液直接接触，每次充放电都会引起颗粒的膨胀收缩，导致表面的钝化膜无法稳定存在，循环过程中不断破坏再生长。因此库仑效率不高。

在上述研究基础上，人们逐渐认识到，对于合金类材料而言，为了提高充放电效率和循环性，必须采用特殊的结构设计。例如，用电化学性质稳定的碳材料把较小尺寸的合金元素包裹在内形成核壳结构，有望解决体积变化带来的许多问题，这方面的努力还在进行之中，从复合材料制备的角度，Si 基材料最有可能获得突破。

3.6　过渡金属氧化物

1993 年 Idota 发现基于钒氧化物的材料在较低电位下能够嵌入 7 个 Li，容量能达到 800～900 mA·h/g。Tarascon 小组研究了无定形 RVO_4（R = In，Cr，Fe，Al 和 Y）的电化学性能，并提出 Li 可能与 O 形成了 Li-O 键。在此基础上 Tarascon 小组又系统研究了过渡金属氧化物 CoO，Co_3O_4，NiO，FeO，Cu_2O 以及 CuO 的电化学性能，发现这类材料的可逆容量可以达到 400～1 000 mA·h/g，并且循环性较好。通过 TEM（SAED）及 XANES手段研究发现，可逆储锂机制为 $Li + MO \leftrightarrow M + Li_2O$。这一研究开辟了寻找高容量负极材料的新途径。一般而言，体相 Li_2O 既不是电子导体，也不是离子导体，不能在室温下参与电化学反应。研究发现，锂插入到过渡金属氧化物后，形成了纳米尺度的复合物，过渡金属 *M* 和 Li_2O 的尺寸在 5 nm 以下。这样微小的尺度从动力学考虑

是非常有利的，这是 Li_2O 室温电化学活性增强的主要原因。

后来发现，这一反应体系也适用于过渡金属氟化物、硫化物、氮化物等，是一个普遍现象。在这些体系中形成了类似的纳米复合物微结构。对于电子电导较高的材料，如 RuO_2，第一周充放电效率可以达到 98%，可逆容量为 1 100 mA·h/g。

作为负极材料，希望嵌锂脱锂电位接近 0 V vs Li/Li^+。但上述报道的材料平均工作电压都超过了 1.8 V。热力学计算可以得到二元金属化合物的热力学反应电位，从中筛选出电位较低的材料 Cr_2O_3。通过形成核壳结构，显著提高了该材料的循环性。这部分研究还在进行之中。

3.7　$Li_4Ti_5O_{12}$

$Li_4Ti_5O_{12}$ 具有尖晶石结构，可以表达为 $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$。该材料的可逆容量为 140 ~ 160 mA·h/g（理论容量为 167 mA·h/g），充放电曲线为一电位平台，电压为 1.55 V。Thackery 报道其在充放电过程中体积变化只有 1%，Ohzuku 将其优异的循环性归因于零应力。这一材料逐渐引起关注是由于其高倍率充放电特性。由于其嵌锂电位较高，避免了通常负极材料上的 SEI 膜生长和锂枝晶生长，在高倍率放电时，电池具有较高的安全性、较好的循环性，因此有望在车用动力电池中得到应用。最近，基于 $Li_4Ti_5O_{12}/LiFePO_4$ 的 2 V 电池体系引起了关注，这样一个电化学体系，应该具有优异的循环寿命、较低的价格，有望在储能电池、超高功率电池中得到应用。

3.8　过渡金属锂氮化物

Asai 等人在 1984 年报道了 $Cu_xLi_{1-x}N$ 的制备和离子电导性质。Yamamoto 小组对 Li_3FeN_2、i_7MnN_4、$Li_{2.6}M_{0.4}N$（M = Co，Ni，Cu）材料的电化学嵌锂过程作了深入的研究。这些材料的特点是可以先脱出锂，可逆容量为 480 ~ 760 mA·h/g，并且具有很好的循环性。其他小组对过渡金属锂氮化物也做了许多工作，特别是确定了这些化合物的晶体结构。

由于过渡金属锂氮化物为锂源负极，和现有的锂源正极不太匹配。而且该材料对湿度非常敏感，无法在空气中使用。再加上较高的制造成本，目前还未在实际电池中应用。将来有望与高容量非锂源正极匹配，实现高能量密度电池，用在一些特殊场合。

4　电解质材料

电解质在电池正负极间起着离子导电、电子绝缘的作用。二次锂电池中，电解质的性质对电池的循环寿命、工作温度范围、充放电效率、电池的安全性及功率密度等性能有重要的影响。二次锂电池电解质材料应具备以下性能。

1）锂离子电导率高，一般应达到 10^{-3} ~ 10^{-2} S/cm。

2）电化学稳定性高，在较宽的电位范围内保持稳定。

3）与电极的兼容性好，在负极上能有效地形成稳定的 SEI 膜，在正极上在高电位条件下有足够的抗氧化分解能力。

4）与电极的接触良好，对于液体电解质而言，应能充分浸润电极。

5）低温性能良好，在较低的温度范围（-20 ~ 20℃）保持较高的电导率和较低的黏度，以便在充放电过程中保持良好的电极表面浸润性。

6）宽的液态范围。

7）热稳定性好，在较宽的温度范围内不发生热分解。

8）蒸汽压低，在使用温度范围内不发生挥发现象。

9）化学稳定性好，在电池长期循环和储备过程中，自身不发生化学发应，也不与正极、负极、集流体、粘接剂、导电剂、隔膜、包装材料、密封剂等材料发生化学反应。

10）无毒，无污染，使用安全，最好能生物降解。

11）制备容易，成本低。

当前锂离子电池电解质材料主要为液体电解质和胶体聚合物电解质，研究开发的还包括干聚合物电解质、室温熔盐电解质、无机固体电解质等，下面将分别评述这几个方面的研究进展。

4.1　非水有机液体电解质

有机电解液主要由两部分组成，即电解质锂盐和非水有机溶剂。此外，为了改善电解液的某方面性能，有时也会加入各种功能添加剂。

4.1.1　电解质锂盐

理想的电解质锂盐应能在非水溶剂中完全溶解，不缔合，溶剂化的阳离子应具有较高的迁移率，阴离子应该不会在正极充电时发生氧化分解反应，阴阳离子应不和电极、隔膜、包装材料反应，盐应是无毒的，且热稳定性较高。高氯酸锂（$LiClO_4$）、六氟砷酸锂（$LiAsF_6$）、四氟硼酸锂（$LiBF_4$）、三氟甲基磺酸锂（$LiCF_3SO_3$）、六氟磷酸锂（$LiPF_6$）、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂 $LiN(CF_3SO_2)_2$（LiTFSi）、双（草酸合）硼酸酯锂（LiBOB）等锂盐得到了广泛研究。但最终得到实际应用的是 $LiPF_6$，虽然它的单一指标不是最好的，但在满足所有指标的平衡方面最好。含 $LiPF_6$ 的电解液已基本能满足锂离子电池对电解液的要求，但是制备过程复杂，热稳定性差，遇水易分解，价格昂贵。

目前，有希望替代 $LiPF_6$ 的锂盐为 LiBOB，其分解温度为 320℃，电化学稳定性高，分解电压大于 4.5 V，能在大多数常用有机溶剂有较大的溶解度。与传统锂盐相比，以 LiBOB作锂盐的电解液，锂离子电池可以在高温下工作而容量不衰减；而且即使在单纯溶剂碳酸丙烯酯（PC）中，电池仍然能够正常充放电，具有较好的循环性能。初步研究结果表明，BOB^- 阴离子能够参与石墨类负极材料表面 SEI 膜的形成，并且能形成有效 SEI 膜，阻止溶剂和溶剂化锂离子共同嵌入到石墨层间。

4.1.2　非水有机溶剂

溶剂的许多性能参数与电解液的性能优劣密切相关，如溶剂的黏度、介电常数、熔点、沸点、闪点对电池的使用温度范围、电解质锂盐的溶解度、电极电化学性能和电池安全性能等都有重要的影响。此外，在锂离子电池中，负极表面的 SEI 膜成分主要来自于溶剂的还原分解。性能稳定的 SEI 膜对电池的充放电效率、循环性、内阻、自放电都有显著的影响。溶剂在正极表面的氧化分解，对电池的安全性也有显著的影响。

目前主要用于锂离子电池的非水有机溶剂有碳酸酯类、醚类和羧酸酯类等。

1）碳酸酯类　主要包括环状碳酸酯和链状碳酸酯两类。碳酸酯类溶剂具有较好的化学、电化学稳定性，较宽的电化学窗口。因此在锂离子电池中得到广泛的应用。碳酸丙烯酯（PC）是研究历史最长的溶剂，它与二甲氧基乙烷（DME）等组成的混合溶剂仍在一次锂电池中使用。由于它的熔点（-49.2℃）低、沸点（241.7℃）和闪点（132℃）高，因此含有它的电解液显示出好的低温性能和安全性能。但如前所述，锂离子电池中石墨类碳材料对 PC 的兼容性较差，不能在石墨类电极表面形成有效的 SEI 膜，放电过程中 PC 和溶剂化锂离子共同嵌入到石墨层间，导致石墨片层的剥离，破坏了石墨电极结构，使电池无法循环。因此，在当前锂离子电池体系中，一般不采用 PC 作为电解液组分。目前，大多采用碳酸乙烯酯（EC）作为有机电解液的主要成分，它和

石墨类负极材料有着良好的兼容性，主要分解产物 $ROCO_2Li$ 能在石墨表面形成有效、致密和稳定的 SEI 膜，大大提高了电池的循环寿命。但由于 EC 的熔点（36℃）高而不能单独使用，一般将其与低黏度的链状碳酸酯如碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸甲丙酯（MPC）等混合使用。此类溶剂具有较低的黏度、较低的介电常数、较低的沸点和闪点，但不能在石墨类电极或锂电极表面形成有效的 SEI 膜，因此它们一般不能单独作为溶剂用于锂离子电池中。由于 EC 的熔点高，电池低温性能差，在 -20℃ 以下就不能工作。EMC 具有低的熔点（-55℃），作为共溶剂可改善电池的低温性能。Plichta 等人报道，$Li/LiCoO_2$ 或石墨/$LiCoO_2$ 扣式电池使用 1MLiPF6 的 1:1:1EMC-DMC-EC 电解液可在 -40℃ 下工作。但是大量添加低黏度溶剂后，虽然有利于电解质低温性能的提高，但也存在溶剂着火点降低，导致电池安全性降低的问题。相反，若添加量较少，则存在电池低温性能较差的问题。因此，目前在锂离子电池中采用的体系，为顾及综合性能后的一个平衡配方。

2）醚类　醚类有机溶剂主要包括环状醚和链状醚两类。环状醚有四氢呋喃（THF）、2-甲基四氢呋喃（2-MeTHF）、1，3-二氧环戊烷（DOL）和 4-甲基-1，3-二氧环戊烷（4-MeDOL）等。THF 与 DOL 可和 PC 等组成混合溶剂用在一次锂电池中，但它的电化学稳定性不好，易开环聚合而限制了其应用于锂离子电池中。2-MeTHF 沸点（79℃）低、闪点（-11℃）低，易于被氧化生成过氧化物，且具有吸湿性，但它能在锂电极上形成稳定的 SEI 膜，如在 $LiPF_6$-EC-DMC 中加入 2-MeTHF 能够有效抑制枝晶的生成，提高锂电极的循环效率。链状醚主要有二甲氧基甲烷（DMM），1，2-二甲氧基乙烷（DME），1，2-二甲氧基丙烷（DMP）和二甘醇二甲醚（DG）等。随着碳链的增长，溶剂的耐氧化性能增强，但同时溶剂的黏度也增加，对提高有机电解液的电导率不利。常用的链状醚是 DME，它具有较强的对锂离子螯合能力，$LiPF_6$ 能与 DME 生成稳定的 $LiPF_6$-DME 复合物，使锂盐在其中具有较高的溶解度并且具有较小的溶剂化离子半径，从而具有较高的电导率；但 DME 易被氧化和还原分解，与锂接触很难形成稳定的 SEI 膜。DG 是醚类溶剂中氧化稳定性较好的溶剂，具有较大的相对分子质量，其黏度相对较小，对锂离子具有较强的络合配位能力，能够使锂盐有效解离。它与碳负极具有较好的相容性，而且至少有 200℃ 的热稳定性，但该电解液体系的低温性能较差。由于安全性考虑，醚类目前尚未使用在锂离子电池上。

3）羧酸酯类　羧酸酯同样也包括环状羧酸酯和链状羧酸酯两类。环状羧酸酯中最主要的有机溶剂是 γ-丁内酯（γ-BL）。γ-BL 的介电常数小于 PC，其溶液电导率也低于 PC，曾用于一次锂电池中。它遇水分解是其一大缺点，而且毒性较大。链状羧酸酯主要有甲酸甲酯（MF）、乙酸甲酯（MA）、乙酸乙酯（EA）、丙酸甲酯（MP）和丙酸乙酯（EP）等。链状羧酸酯一般具有较低的熔点，在有机电解液中加入适量的链状羧酸酯，锂离子电池的低温性能会得到改善。其中以 EC-DMC-MA 为电解液的电池，在 -20℃ 能放出室温容量的 94%，但是循环性较差。而以 EC-DEC-EP 和 EC-EMC-EP 为电解液的电池，在 -20℃ 能放出室温容量的 63% 和 89%，室温和 50℃ 的初始容量与循环性都很好。主要有机溶剂的结构示意图如图 16.3-15 所示。

EC　PC　DMC　DEC　EMC　MPC　THF　2-MeTHF

DOL　4-MeDOL　DMM　DME　DMP　DG　γ-BL

MF　MA　EA　MP　EP　CF_3-EC　Cl-EC　F-EC

图 16.3-15　锂离子电池用一些非水有机溶剂的结构

4.1.3　功能添加剂

在锂离子电池使用的有机电解液中添加少量物质，能显著改善电池的某些性能，这些物质称之为功能添加剂。针对不同目的的功能添加剂得到了广泛研究。

1）改善电极 SEI 膜性能的添加剂。锂离子电池在首次充/放电过程中不可避免地都要在极与电解液界面上发生反应，在电极表面形成一层钝化膜或保护膜。这层膜主要由烷基酯锂（$ROCO_2Li$）、烷氧锂（ROLi）和碳酸锂（Li_2CO_3）等成分组成，具有多组分、多层结构的特点。这层膜在电极和电解液间具有固体电解质的性质，只允许锂离子自由穿过，实现嵌入和脱出，同时对电子绝缘。因此，称之为"固体电解质中间相"（Solid Electrolyte Interphase，SEI）。稳定的 SEI 膜能够阻止溶剂分子的共嵌入，避免电极与电解液的直接接触，从而抑制了溶剂的进一步分解，提高了锂离子电池的充放电效率和循环寿命。因而在电极/电解液界面形成性能稳定的 SEI 膜是实现电极/电解液相容性的关键因素。

Besenhard 等人曾报道在 PC 电解液中添加一些 SO_2、CO_2、NO_x 等小分子，可促使以 Li_2S、Li_2SO_3、Li_2SO_4 和 Li_2CO_3 为主要成分的 SEI 膜的形成，它们化学性质稳定，不溶于有机溶剂，具有良好的导锂离子的性能，以及抑制溶剂分子的共嵌入和还原分解对电极破坏的功能。在 PC 基电解液中添加亚硫酸乙烯酯（ES）和亚硫酸丙烯酯（PS），能显著改善石墨电极的 SEI 膜性能，并和正极材料有着很好的兼容性。SONY 公司报道，在锂离子电池有机电解液中加入微量的苯甲醚或其卤代衍生物，能够改善电池的循环性能，减少电池的不可逆容量损失。还有一类含有 vinylene 基团的化合物例如碳酸亚乙烯酯（VC）、乙酸乙烯酯（VA）、丙烯氰（AAN）等，由于具有优良的成膜性能，也被研究者广泛研究，并且在实际电池中得到了应用。

2）过充电保护添加剂。过充电时正极处于高氧化态，溶剂容易氧化分解，产生大量气体，电极材料可能发生不可逆结构相变；负极有可能析出锂，与溶剂发生化学反应，因



此电池存在安全隐患。目前锂离子电池的过充电保护一方面采用外加过充电保护电路防止电池过充，另一方面，对正极材料表面修饰，提高其耐过充性，或者选择电化学性质稳定的正极材料。除此之外，许多研究人员提出，在电解液中通过添加剂来实现电池的过充电保护。这种方法的原理是通过在电解液中添加合适的氧化还原对，在正常充电电位范围，这个氧化还原对不参加任何化学或电化学反应，而当充电电压超过电池的正常充放电截止电压时，添加剂开始在正极发生氧化反应，氧化产物扩散到负极，发生还原反应，如式（16.3-1）和式（16.3-2）所示：

正极：　$R \longrightarrow O + ne^-$　(16.3-1)

负极：　$O + ne^- \longrightarrow R$　(16.3-2)

所生成的氧化还原产物均为可溶物质，并不与电极材料、电解质中的其他成分发生化学反应，因此在过充条件下可以不断循环反应。

LiI，二茂铁及其衍生物，亚铁离子的 2，2-吡啶和 1，10-邻菲咯啉的配合物曾被考虑作为过充电保护试剂，但这些添加剂发生氧化还原反应的电位均在 4 V 以下。研究发现，邻位和对位的二甲氧基取代苯的氧化还原电位在 4.2 V 以上，有望作为防止过充电的添加剂。

3）改善电池安全性能的添加剂。改善电解液的稳定性是改善锂离子电池安全性的一个重要方法。在电池中添加一些高沸点、高闪点和不易燃的溶剂，可改善电池的安全性。氟代有机溶剂具有较高的闪点、不易燃烧的特点，将这种有机溶剂添加到有机电解液中将有助于改善电池在受热、过充电等状态下的安全性能。一些氟代链状醚如 $C_4F_9OCH_3$ 曾被推荐用于锂离子电池中，能够改善电池的安全性能。但氟代链状醚往往具有较低的介电常数，因此电解质锂盐在其中的溶解性很差，同时很难与其他介电常数高的有机溶剂 EC、PC 等混溶。研究发现氟代环状碳酸酯类化合物如一氟代甲基碳酸乙烯酯（CH_2F-EC）、二氟代甲基碳酸乙烯酯（CHF_2-EC）、三氟代甲基碳酸乙烯酯（CF_3-EC）具有较好的化学稳定性、较高的闪点和介电常数，能够很好溶解电解质锂盐和其他有机溶剂混溶，电池中采用了这类添加剂可表现出较好的充放电性能和循环性能。在有机电解液中添加一定量的阻燃剂，如有机磷系列、硅硼系列及硼酸酯系列，$[NP(OCH_3)_2]_3$，3-苯基磷酸酯（TPP）和 3-丁基磷酸酯（TBP），氟代磷酸酯、磷酸烷基酯等，可有效地提高电池的安全性。

4）控制电解液中酸和水含量的添加剂。电解液中痕量的 HF 酸和水对 SEI 膜的形成具有重要的影响作用。但水和酸的含量过高，会导致 $LiPF_6$ 的分解，破坏 SEI 膜，还可能导致正极材料的溶解。Stux 等人将锂或钙的碳酸盐、Al_2O_3、MgO、BaO 等作为添加剂加入到电解液中，它们将与电解液中微量的 HF 发生反应，阻止其对电极的破坏和对 $LiPF_6$ 的分解的催化作用，提高电解液的稳定性。碳化二亚胺类化合物可以通过分子中的氢原子与水形成较弱的氢键，从而能阻止水与 $LiPF_6$ 反应产生 HF。

4.2　聚合物电解质

液体电解质存在漏液、易燃、易挥发、不稳定等缺点，因此人们一直希望电池中能采用固体电解质。1973 年，Fenton 等发现聚环氧乙烷（PEO）能“溶解”部分碱金属盐后形成聚合物-盐的络合物（polymer-salt complex）。1975 年，Wright 等人报道了该络合物体系具有较好的离子电导性。1979 年，Armand 等人报道 PEO 的碱金属盐络合体系在 40～60℃时离子电导率达到 10^{-5} S/cm，且具有良好的成膜性能，可用作锂电池的电解质。从此，聚合物固体电解质得到了广泛关注。

聚合物电解质具有高分子材料的柔顺性、良好的成膜性、粘弹性、稳定性、质量轻、成本低的特点，而且具有良好的力学性能和电化学稳定性。在电池中，聚合物电解质兼具电解质和电极间的隔膜两项功能。按照聚合物电解质的形态，大致可分为全固态聚合物电解质、胶体聚合物电解质两类，下面分别介绍。

1）全固态聚合物电解质　到目前为止，研究最多的体系是 PEO 基的聚合物电解质。在该体系中，常温下存在纯 PEO 相、非晶相和富盐相三个相区，其中离子传导主要发生在非晶相高弹区。一般认为，碱金属离子先同高分子链上的极性醚氧官能团络合，在电场的作用下，随着高弹区中分子链段的热运动，碱金属离子与极性基团发生解离，再与链段上别的基团发生络合；通过这种不断的络合-解络合过程，而实现离子的定向迁移，其电导率复合 VTF 方程，与链段蠕动导致的自由体积密切相关。通过对 PEO 的研究，人们认识到，要形成高电导的聚合物电解质，对主体聚合物的基本要求是必须具有给电子能力很强的原子或基团，其极性基团应含有 O、S、N、P 等能提供孤对电子的原子与阳离子形成配位键以抵消盐的晶格能。其次，配位中心间距离要适当，能够与每个阳离子形成多重键，达到良好的溶解度。此外，聚合物分子链段要足够柔顺，聚合物上功能键的旋转阻力尽可能低，以利于阳离子移动。常见的聚合物基体有 PEO、聚环氧丙烷（PPO）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚丙烯腈（PAN）、聚偏氟乙烯（PVdF）等。

由于离子传输主要发生在无定形相，晶相对导电贡献小，因此含有部分结晶相的 PEO/盐络合物室温下的电导率很低，只有 10^{-8} S/cm；只有当温度升高到结晶相熔化时，电导率才会大幅度提高，因而远远无法满足实际的需要。因此导电聚合物的发展便集中在开发具有低玻璃化转变温度（T_g）的、室温为无定形态的基质的聚合物电解质。常用的改性方法有化学的（如共聚和交联）也有物理的（如共混和增塑）等手段。Killis 等人采用 EO 和 PO 的交联嵌段共聚物将这种聚合物电解质的室温电导率提高到 5×10^{-5} S/cm。Hall 等人通过将 PEO 链接到聚硅氧烷主链上，形成了梳状聚合物，并将这种聚合物电解质的室温电导率提高到 2×10^{-4} S/cm。Przyluski 等人用 PEO 和聚丙烯酰胺（PAAM）共混，再与 $LiClO_4$ 形成络合物，室温电导率高于 10^{-4} S/cm。Ichino 等人用丁苯橡胶和丁氰橡胶共混，合成了一种双相电解质。非极性的丁苯橡胶为支持相，保证电解质具有较好的力学性能；极性的丁氰橡胶为导电相，锂离子在导电相中进行传导，室温电导率高达 10^{-3} S/cm。

1998 年，Croce 等人提出纳米复合聚合物电解质，将粒子尺寸为 5.8～13 nm 的 TiO_2 和 Al_2O_3 陶瓷粉末加入 PEO-$LiClO_4$ 体系中，发现纳米陶瓷粉的添加可以抑制 PEO 的晶化，体系电导率有明显提高，在 30℃为 10^{-5} S/cm，50℃为 10^{-4} S/cm。Krawiec 等人在 PEO-$LiBF_4$ 中加入 10% 的纳米级的 Al_2O_3，室温下电导率达到 10^{-4} S/cm；而用等量的微米级的无机粒子与聚合物复合的电导率只有 10^{-5} S/cm。这表明降低粒子的粒径，可以增加无机离子与聚合物的界面层，因而离子电导率的增加与界面层的形成密切相关。Croce 等人对一系列纳米复合聚合物电解质进行研究，认为无机添加剂不仅抑制聚合物链段晶化，而主要是提高了表面基团与聚合物链段及电解质中离子的相互作用。这种作用导致结构的修正，从而提高了自由 Li^+ 离子的含量，这些离子在陶瓷粉扩展的界面层导电通道快速迁移。Chung 等人利用 ^7Li NMR 研究了纳米陶瓷粉的加入对 PEO－$LiClO_4$ 体系的影响，发现体系的电导率和离子迁移数都有提高，且 TiO_2 的影响最大；NMR 研究表明，阳离子迁移数的提高直接与 Li^+ 离子扩散率



的提高有关；电导率的提高并不是由于聚合物链段运动的提高，很可能是由于纳米粒子的存在削弱了阳离子-醚氧之间的相互作用导致的。最近，王兆翔通过红外光谱（FT-IR）明确提出纳米 Al_2O_3 加入到聚合物电解质 PAN-$LiClO_4$ 中，有利于锂盐的解离，特别是离子对的解离，进而提高了电导率。

尽管纳米复合聚合物电解质室温电导率已经达到 10^{-3} S/cm，但是目前锂离子电池的电极为多孔粉末电极，对于全固态电解质而言：①电极和电解质的界面接触很难达到液体电解质的完全浸润的效果；②低于室温电导率急剧下降。这两个困难，限制其在现有锂离子电池体系中的应用。将来可能有望在高温场合得到应用。

2）胶体聚合物电解质　此类电解质，是在前述全固态聚合物电解质的基础上，添加了有机溶剂等增塑剂，在微观上，液相分布在聚合物基体的网络中，聚合物主要表现出其力学性能，对整个电解质膜起支撑作用，而离子输运主要发生在其中包含的液体电解质部分。因此，其电化学性质与液体电解质相当。广泛研究的聚合物包括 PAN、PEO、PMMA、PVdF。目前商业化应用的主要技术包括 Bellcore / Telcordia 发展的基于 PVdF-HFP 的相翻转两步抽提技术和 SONY 开发的胶体电解质技术。胶体电解质兼有固体电解质和液体电解质的优点，因此，可以采用软包装来封装电池，提高了电池的能量密度，并且使电池的设计更具柔性。

编写：李　泓（中国科学院物理研究所）

第4章　高密度化学储氢材料

氢是自然界中最为丰富的元素之一，被视为一种潜在的清洁能源。氢的燃烧热为 143 kJ/g，约为煤的 4 倍，也远高于石油和天然气。此外，氢的燃烧产物为水，对环境不造成任何污染。更重要的是，如果水解制氢的技术达到商业化，氢的应用则不受资源的限制。正是基于这些考虑，以氢能作为未来的新能源结构已成为当今科学和技术发展的重要计划。然而，由于氢的化学活泼性，在自然界中氢主要以比较稳定的水和碳氢化合物形式存在，并没有大量可供直接采集的单质氢或氢气。因此，氢的制取、储运和应用均是构建氢能经济的核心技术。相对而言，经过几十年的研究，氢的能量转化技术已达到相当的成熟程度。例如，燃料电池与氢发动机等已进入样机试运行，展示出一定的应用前景。氢的工业化制取方法也有多种技术选择，应当不存在原理上的问题。比较起来，氢的储存问题目前仍是发展氢能技术的主要困难。

氢的储存技术和材料涉及物理、化学和材料科学等学科领域的专门化研究，在本书的其他章节对于金属储氢、高压容器储氢等方面的材料和技术将有专门的综述。本章主要介绍以化学反应方式储氢的原理，以及几类典型的化学储氢体系。

1　氢的基本物理化学性质

氢分子的相图如图 16.4-1 所示。在低温下，氢可以凝固为固体。在 −262℃时，固态氢的密度为 70.6 kg/m³。从相图上看，液态氢只能存在于三相点与临界点之间的较小区间。在 −253℃时，液态氢的密度为 70.8 kg/m³。在常态下，氢气的密度仅为 0.089 88 kg/m³（0℃，1 MPa）。在室温常压下（25℃，1 MPa），5 kg 氢气的体积约为 60 m³。表 16.4-1 列出了有关车载氢源的一些应用指标要求。显然，未来若直接采用氢作为燃料，储氢系统的体积和质量储氢密度差不多接近液态氢和固态氢的水平。

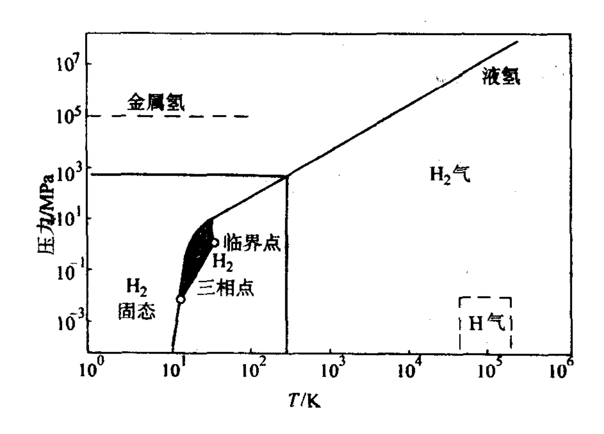


图 16.4-1　氢的相图

原则上，可以采用高压气瓶压缩氢气或低温容器液化储氢，以提高氢的体积密度。计算表明，通过不断升压虽可提高高压气瓶储氢的体积密度，但并不能提高储氢的质量密度。因为随着抗压强度的不断提高，储氢气瓶的自重也会迅速增加。如目前 35 MPa 的高压气瓶储氢的质量密度不过 48 g/kg，体积密度也仅为 18 g/L，而 70 MPa 的高压气瓶在体积储氢密度虽提高至 24 g/L，质量储氢密度反而降至 35 g/kg。此外，安全性也是高压储氢技术的一个重要应用问题。

低温容器液化储氢同样也有困难之处。由于气态氢（$T=300$ K）和液态氢（$T=20$ K）之间的焓变值高达 11 640 kJ/kg，实际用于液化氢的能耗可能占到氢燃烧热值的 20%～40%。另一难点是液氢的蒸发损失速度很大，对于小于50 m^{-3}的杜瓦瓶来说，其蒸发损失速度大约为每天 5%以上。即使如此，目前低温容器液化储氢的质量密度 36 g/kg 和体积密度 24 g/L，离汽车燃料的应用要求仍相距甚远。

表 16.4-1　车载氢源体系的主要技术经济要求

典型性质	要求指标
体积储氢密度/kg·m^{-3}	≥0.065%
质量储氢密度/%	≥6.5
放氢、加氢速度	放氢＜3 h，加氢＜5 min
循环寿命	＞500
价格 ε	＜100ε kg H_2

由于压缩或液化这类物理储氢技术的局限性，采用化合物方式储氢受到广泛的重视，也成为提高储氢质量密度和体积密度的主要研究方向。从化学性质来看，氢容易失去它的 1s 电子成为 H^+ 离子。H^+ 离子具有极小的半径（约 1.5×10^{-13} cm）和很强的正电场，总是与别的原子或分子结合在一起。氢原子也可以获得一个电子形成负氢离子 H^-，H^- 可以与金属反应形成多种金属氢化物，也可以作为配位体与过渡金属离子形成为数众多的络合物。氢原子也可直接或间接地与许多非金属元素化合，共用电子对而形成共价化合物，如自然界大量存在的碳氢化合物和水。此外，氢原子还可以通过氢键、氢桥键形成许多特殊结合形式的含氢化合物，如硼氢化物等。

图 16.4-2 比较了不同形式储氢材料的含氢密度和能量密度。从中可以看出，质量储氢密度在 5%以上，体积储氢密度在 40 kg/m³ 的材料体系，基本上都是轻元素（如部分碱金属元素、碳和硼等）与氢的化合物。像传统燃料煤和石油一样，在大多数这类化合物中氢以较强的离子键或共价键结合，并不能可逆地作为燃料分子释放而通过加氢反应使之再生。化学储氢材料的研究，就是选择合适的化合物作为氢的载体，通过适当的化学方法使之能够实现可逆的放氢和加氢反应，从而解决高密度储氢问题。以下几节中，有些材料体系虽然尚不能作为可逆的氢源化合物，或者目前尚不具有实用价值，但从技术发展的角度考虑仍值得作一介绍。

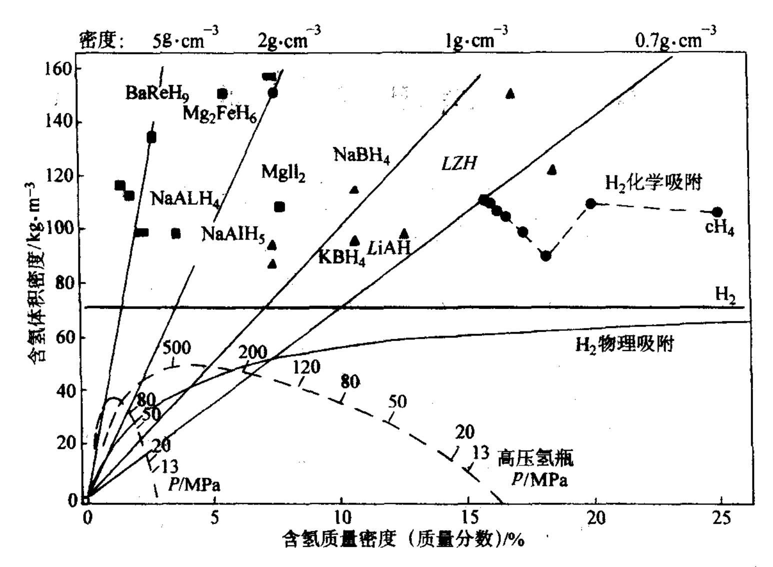


图 16.4-2 一些含氢化合物的重量和体积含氢密度

2 氨的催化裂解

氨是一种含氢量十分高的气体（质量分数为 17.6%），其能量密度（3 000 W·h/kg）明显高于甲醇和大多数含氢燃料。氨在室温和 8 个大气压下即可液化，易溶于水，也能与酸反应形成多种固体铵盐。因此，采用氨作为氢源化合物，在储存和运输方面没有多大问题。此外，氨的分解产物为纯氢和氮，不含碳和氮的氧化物，对环境不会造成不利影响。特别是氨的工业化合成技术十分成熟且价格低廉，相比之下的应用成本不高。

氨的合成和分解反应为

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \quad (16.4\text{-}1)$$

有关氨的合成反应机理和技术，在 20 世纪已作了充分的研究，已有大量的文献综述和技术专著可供参考。相比之下，氨的裂解制氢反应并未受到重视，在文献中相关的研究报道一直较少。直到最近，在化学储氢体系的研究推动下氨的热解技术研究才开始活跃起来。

从热力学计算的氨的平衡转化率如图 16.4-3 所示。从中可以看到，在 525 K 时氨的理论转化率可达 92.5%，到 700 K 以上则接近 100%。这些数据表明，氨的热解条件并不苛刻。特别是对于固定式应用场合（如燃料电池电站），氨的热解制氢无疑是合适的选择。

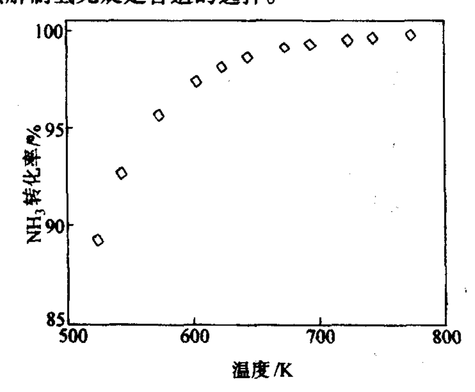


图 16.4-3 1 大气压下不同温度时 NH_3 的平衡转换率

近几年对氨热解反应的初步研究主要集中在催化剂的探索和评价方面。在文献中，报道了 Fe，Ni，Pt，Ru，Ir，Pd 与 Rh 氨分解反应的催化活性。大致看来（图 16.4-4），这些金属元素的催化活性排序为：Ru > Rh ≈ Ni > Pt ≈ Pd > Fe。钌作为合成氨的最好催化剂，对氨分解也表现出最高的催化活性。虽然铁对合成氨具有良好的催化作用，但对氨分解反应并未表现所期望的活性。这说明合成氨和氨分解反应所涉及的关键中间产物和反应控制步骤并不相同。如果兼顾应用的经济性，镍似乎是具有发展潜力的催化剂材料。

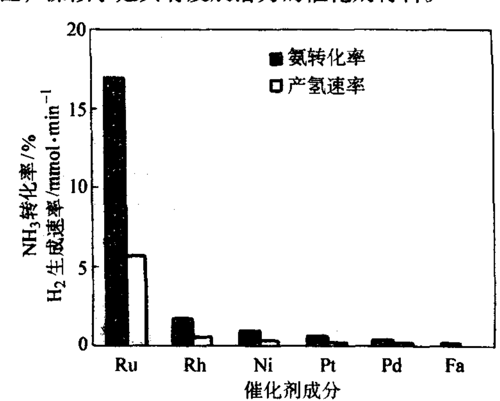


图 16.4-4 氨在不同金属催化剂上的转换效率。催化剂载体：碳纳米管，金属载量：4.75×10^{-4} mol/g，反应温度：673 K

氨分解催化剂的活性与载体的性质密切相关。研究表明，合适的氨分解催化剂载体除了具有反应条件下的稳定性和高比表面这些一般要求外，还应具有以下特点：①碱性表面；②一定的电子导电性；③尽可能低的表面拉电子基团。以钌催化剂为例，其活性视载体种类排序如下：Ru/CNTs > Ru/MgO > Ru/TiO_2 ≈ Ru/Al_2O_3 ≈ Ru/ZrO_2 > Ru/AC，其中 Ru/CNTs 的催化活性比 Ru/AC 高一倍以上。

在合成氨反应中，碱金属、碱土金属和一些稀土金属粒子被证明是有效的催化剂助剂。同样，这些金属粒子也是良好的氨裂解助催化剂，因此通常采用它们来修饰催化剂。对不同金属阳离子修饰的钌催化剂性能，比较发现它们的催化活性如下：K - Ru > Na - Ru > Li - Ru > Ce - Ru > Ba - Ru > La - Ru > Ca - Ru > Ru。对于不同的催化剂种类来说，上述金属离子助剂的作用效果是不同的，且随着催化剂载体的种类变化而不同。有关这些金属离子助催化作用的研究表明，虽然经过修饰后的钌催化剂比表面和孔率有所降低，但钌的颗粒大小与形貌并无变化。目前有关其作用机理的初步看法是，这些助催化剂的存在有效防止了活性催化粒子烧结团聚。



关于氨裂解反应过程和催化机理的研究积累十分有限。现有的数据表明，在 650 K 以下，Pt、Ru、Fe 等催化剂上吸附氮原子的复合离解脱附为速度控制步骤；而在 750 K 以上，吸附氨分子上的 N—H 键裂解是反应最慢步骤。这一模型较好地解释了所观察的一些实验现象：与 N 原子有亲和力的金属粒子没有催化活性；表面存在的拉电子基团（如硫酸根、磷酸根离子）影响氮原子的复合脱附，因而可导致催化活性大幅降低。应当说，有关氨裂解反应催化机理的研究仍是今后发展高效催化技术的基础性工作。

采用氨气作为氢的载体直接用作阳极燃料是燃料电池技术发展的新尝试。最近，文献报道了采用 Pt 催化电极和掺杂铈酸钡质子固体电解质构建的直接中温氨-燃料电池。对比实验数据表明，采用纯氢或氨作为燃料的电池，两者在电流密度和功率密度、工作稳定性等方面并无明显的区别。虽然如此，对于许多常温应用而言，采用氨裂解制氢仍是一种具有广泛应用前景的技术。

3　氮化锂的可逆加氢-脱氢反应

氮化锂（Li_3N）为红色晶状固体，密度约 1.38 g/cm^3。虽然早已知道，Li_3N 在氢气中加热可生成氢化锂（LiH），而 LiH 在氮气中加热又可得到 Li_3N，但长期以来并没有关于其加氢-脱氢反应的专门报道。2002 年，Chen 等首先报道了 Li_3N 的可逆加氢反应

$$Li_3N + 2H_2 \longrightarrow LiNH_2 + 2LiH \quad (\Delta H = -96.3\ kJ/mol.H_2) \tag{16.4-2}$$

理论上，这一反应的可逆吸脱氢可以高达 10.4%（质量分数）。但实验发现，这一过程是分两步完成。图 16.4-5 给出了 Li_3N 的吸-脱氢反应的热重曲线。从中可看到，吸氢反应分为两步：在 175 ~ 200℃ 之间吸氢量约 6.3%（质量分数），在 200 ~ 255℃ 直接吸氢约 3%，总的吸氢量达 9.3%（质量分数）。同样，脱氢过程也分为两步进行：在 150 ~ 200℃以下脱氢量约 6%（质量分数），其余部分在 320℃ 以上逐渐释放。Li_3N 的压力-组成-温度（PCT）曲线也同样出现两个对应的吸-脱氢平台，证明了 Li_3N 上吸-脱氢反应的分步特征。据此，式（16.4-1）可写作

$$Li_3N + H_2 \longrightarrow Li_2NH + LiH \quad (\Delta H = -165.3\ kJ/mol.H_2) \tag{16.4-3}$$

$$Li_2NH + H_2 \longrightarrow LiNH_2 + LiH \quad (\Delta H = -44.5\ kJ/mol.H_2) \tag{16.4-4}$$

从以上反应的自由焓变来看，式（16.4-3）所示的反应过程涉及较小的焓变值，因此更容易实现可逆的吸放氢。仅从式（16.4-4）计算，这一分部反应的可逆吸氢量亦可达到 6.5%，与实验观察的结果一致。最近，Nakamori 等研究了 Li_3N 的吸放氢反应，通过 XRD 和 Raman 光谱实验证实了上述反应表达式的正确性。他们通过热脱附实验得出，在 0.1 MPa 的氩气氛中 $LiNH_2$ 的起始脱氢温度大约在 277℃，第二步从 Li_2NH 的脱氢反应温度在 430℃，采用 10% 的镁原子取代锂原子可使脱氢反应的起始温度降低 50℃。与此同时，Ichikawa 等则报道了直接采用 $LiNH_2$ 与 LiH（1:1）混合物作为可逆储氢材料的反应性质。实验发现，直接采用 $LiNH_2$ 作为主要材料，在脱氢反应的同时伴随着不可逆的氨析出（$2LiNH_2 \longrightarrow Li_2NH + NH_3$，$\Delta H = 84.1$ kJ/mol.NH_3）。然而，若采用适当的催化方式，氨的不可逆析出现象可以完全消除。通过对过渡金属 Fe、Co、Ni、Ti 的催化行为研究发现，加入1%（摩尔分数）$TiCl_3$ 催化剂的 $LiNH_2$-LiH 复合储氢材料，不仅可以完全抑制氨的析出，而且大幅改善了材料的储氢动力学性能，在 ~200℃时 30 min 内可脱出 ~5.5%（质量分数）的氢。

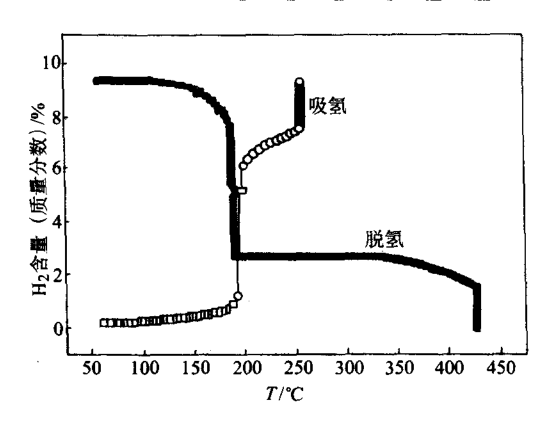


图 16.4-5　Li_3N 吸-脱氢反应的热重谱

图 16.4-6 给出了这一体系吸-脱氢循环后的热脱附谱。氢的吸脱条件为：加氢反应是将该复合材料通入小于 3 MPa 纯氢在 180℃保持 12 h，脱氢是在真空下加热至 220℃保持 12 h。从中可以看出，虽然脱氢量在第二周有轻微的降低，但从第二周后基本保持不变，说明这一体系具备循环可逆性。

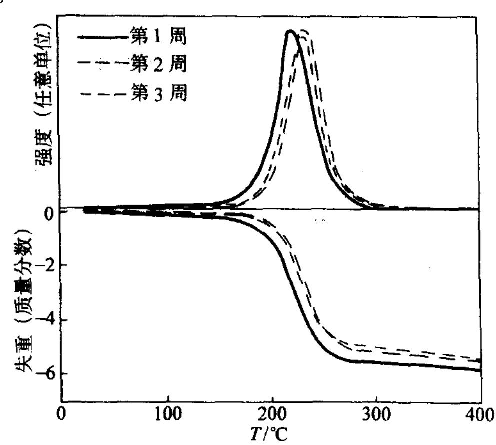


图 16.4-6　1%（摩尔分数）$TiCl_3$ 掺杂的 $LiNH_2$-LiH（1:1）复合储氢材料的热脱氢谱

4　配位铝氢化物的化学储氢反应

配位铝氢化物是一类早已明确并能制备的复合金属氢化物。一些碱金属配位的铝氢化物（如铝氢化锂、铝氢化钠）的热分解脱氢反应早已有过研究，但过去并未将其作为储氢化合物进行考察。甚至在 1990 年代以前，没人认为这类化合物能够在常规条件下进行可逆的吸脱氢反应。自 1997 年 Bogdanovic 等报道了在温和条件下铝氢化钠（$NaAlH_4$）吸脱氢反应的 P-C-T 曲线后，这类化合物的可逆储氢行为才被广泛承认，并迅速作为一类极具应用潜力的储氢新材料进行研究。

表 16.4-2 给出了几种典型铝氢化物的物化性质。与储氢合金相比，这类化合物的理论储氢量高 3 倍以上。而与碳氢化合物比，脱氢温度明显低许多。综合起来，这类化合物更接近未来车载氢源的应用要求。到目前为止，有关铝氢化物的储氢行为研究主要集中在 $NaAlH_4$ 这一典型体系上。

$NaAlH_4$ 的吸-脱氢反应分三步进行：

$$NaAlH_4 \Longleftrightarrow 1/3Na_3AlH_6 + 2/3Al + H_2 \quad （质量分数为 3.7\%\ H） \tag{16.4-5}$$

$$1/3Na_3AlH_6 \Longleftrightarrow NaH + 1/3Al + 1/2H_2 \quad （质量分数为 3.0\%H） \tag{16.4-6}$$

$$NaH \Longleftrightarrow Na + 1/2H_2 \tag{16.4-7}$$

表 16.4-2　几种铝氢化物的储氢参数

氢化物	分解温度	密度/$g\cdot cm^{-3}$	含氢量①/%
$LiAlH_4$	120	0.917	10.6
$NaAlH_4$	183	1.28	7.5
$KAlH_4$	>200	1.33	5.8
$Mg(AlH_4)_2$	163	—	9.3

① 指质量分数。

由于第三步脱氢反应温度在400℃以上，远高于大多数技术应用的要求，因此一般不予考虑。这样，$NaAlH_4$ 实际可利用的最高储氢量只按前两步反应计算，其值约为5.6%。实际上，至今为止所报道的实际可逆容量约为5%。即便如此，这一数值也是目前最接近应用指标的固体储氢体系。

图 16.4-7 为 $NaAlH_4$ 及其热解中间产物 Na_3AlH_6 的平衡 *p-T* 曲线。可以看出，在 1 MPa 的平衡压力下，$NaAlH_4$ 的第一步脱氢反应温度仅在30℃左右，而第二步 Na_3AlH_6 的脱氢反应温度不过100℃左右。但是，由于 $NaAlH_4$ 和 Na_3AlH_6 的动力学速度太慢，以至于这类平衡状态曾被认为难以实现。然而后来的实验表明，在某些金属（如钛）的催化下，$NaAlH_4$ 的吸-脱氢反应速度可以呈现出乎意料的增强。因此，近几年有关这类体系的研究主要集中在金属催化剂的制备和表征方面。

近几年，虽然几乎所有的过渡金属，甚至一些稀土元素都被尝试作为 $NaAlH_4$ 的吸脱氢催化剂，但仍是 Ti-催化的 $NaAlH_4$ 体系表现出最高的可逆容量和最快的动力学性质。采用 Ti 催化剂的加入方式大多是将 Ti 盐直接溶解在含有 $NaAlH_4$ 的有机溶液中，或是通过固相掺杂直接加入到 $NaAlH_4$ 粉体之中。实验发现，Ti 催化剂前驱体的形态和掺杂方法极大地影响 $NaAlH_4$ 的吸脱氢行为。

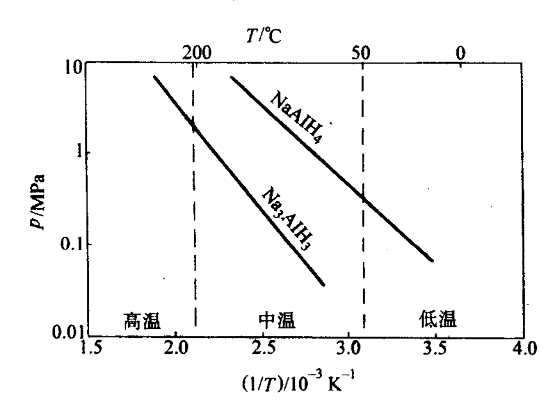
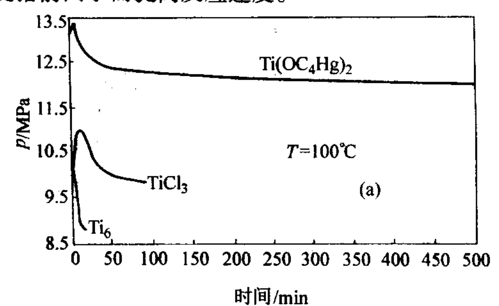


图 16.4-7　$NaAlH_4$ 与 $NaAlH_4$ 的 Van't Hoff 线性关系

早期的 Ti-催化方式是将烷氧基钛［丁醇钛，$Ti(OC_4H_9)_2$］与 $NaAlH_4$ 共溶于有机溶剂中，或共混于 $NaAlH_4$ 的粉浆之中。近来，大多采用 TCl_3 或 Ti 凝胶与 $NaAlH_4$ 球磨的掺杂方法。图 16.4-8 比较了几种不同前驱体和掺杂方式对 $NaAlH_4$ 加-脱氢性能的影响。可以看出，三种不同掺杂方式导致 $NaAlH_4$ 的催化加氢速度相互之间差别高达10倍以上（图 16.4-8a）。同样，不同的催化剂前驱体和载量也显著影响 $NaAlH_4$ 的脱氢速度。实验也发现，甚至球磨条件的差异也会极为显著地影响 $NaAlH_4$ 的加-脱氢性能。有关这一现象的原因目前并不清楚，仅仅将其归结于催化剂的分散性问题。

Ti 催化剂的作用机理仍缺乏必要的认识。实验现象和 XRD、EXAFS 等谱学分析结果表明，催化元素 Ti 在掺杂过程中被还原为零价态，多以 TiAl 合金形式存在。对于其作用机理的分析，一般认为存在着两种作用：一是 Ti 在 Al 的表面存在有利于氢的离解，因而增加材料的吸-脱氢动力学速度；二是与 Al 相结合的 Ti 能加速微米尺度上 Na、Al 的物质转移，从而提高吸-脱氢速度。但是，有关这方面的实验证据尚不充分。对 $NaAlH_4$ 的活化能测量表明，Ti 掺杂后 $NaAlH_4$ 的两步脱氢反应的速度常数均增加一个数量级以上（图 16.4-9）。对活化能与 Ti 掺杂量的关系研究发现，仅在较低 Ti 含量时才出现活化能的明显降低。例如掺杂 Ti 含量 0.9%时，$NaAlH_4$ 的脱氢反应活化能从 120 kJ/mol 降至 80 kJ/mol，进一步提高 Ti 含量则并没有明显的降低。一种合理的解释是，Ti 的催化作用至少有两种方式：一是通过加速氢的离解来降低活化能，这一方式只需少量的 Ti 即可；二是额外的 Ti 掺杂为原子转移提供了丰富的通道，或者说通过改变指前因子而提高反应速度。



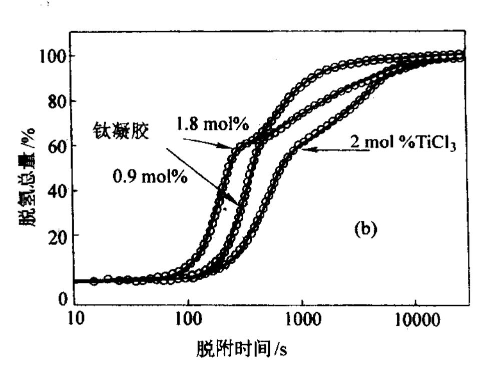


图 16.4-8　球磨掺杂不同催化剂前驱体的 $NaAlH_4$ 的加氢（a）和脱氢（b）速度

对于大批量使用来说，Ti 催化的 $NaAlH_4$ 储氢体系尚需要解决以下应用问题。一是热交换问题。当实验量为 100 g 时，$NaAlH_4$ 加氢过程的放热量可使体系的温度在 1 min 内从155℃升至234℃，超过 $NaAlH_4$ 的熔点。因此，设计有效的热交换方式是需要研究的重要问题。其次，$NaAlH_4$ 储氢材料在吸脱氢涉及到严重的体积变化。第一步脱氢过程材料体积收缩30.5%，第二步加氢过程体积膨胀13.5%，从储氢态到完全脱氢态体积收缩达16.5%。此外，由于 $NaAlH_4$ 对于氧气和水高度敏感，有关应用条件下的安全性问题也是需要研究的课题。

综合比较，$NaAlH_4$ 体系是目前最接近车载氢源应用指标的固态储氢体系。但是，要全面达到实用要求仍需进一步提高动力学性能和可逆储氢容量。由于 $NaAlH_4$ 体系的反应动力学行为受掺杂元素的强烈影响，可进一步通过改进掺杂方式和催化剂前驱体加速 $NaAlH_4$ 的吸脱氢速度。如采用 Ti-Fe 或 Ti-Zr 二元催化剂，掺杂 $NaAlH_4$ 体系的脱氢速度提高近一倍，且吸脱氢循环性能也有明显的改善。若要提高 $NaAlH_4$ 的储氢容量，则只有通过改变体系的化学组成来实

现。例如，采用元素 Li 部分取代 Na，或采用 B 和 Ga 部分取代 Al，理论上是一种可行的方法，但有待实验证实。

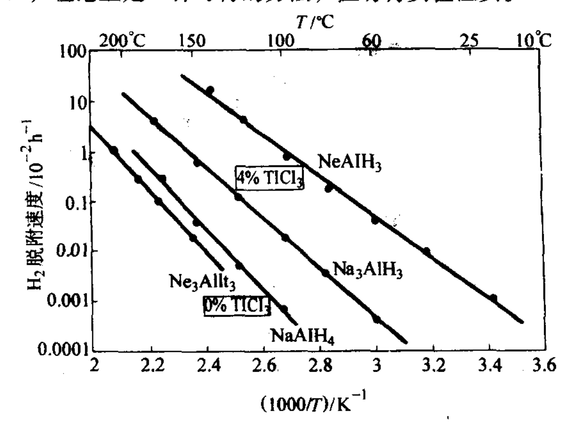


图 16.4-9　$NaAlH_4$ 掺杂 Ti 前后两步脱氢反应的 Arrhenius 曲线

主要是由于合成上的困难，除 $NaAlH_4$ 之外的其他复合铝氢化物作为储氢材料研究得相对较少。早期研究曾表明，$LiAlH_4$ 具有与 $NaAlH_4$ 类似的三步可逆吸-脱氢反应，只是所对应的脱氢温度均要高出 100℃左右。近年虽有 Ti 催化加速 $LiAlH_4$ 脱氢速度的报道，但实验结果均出自 DSC 和 TG 分析，缺乏实际的吸-脱氢循环数据。$Mg(AlH_4)_2$ 直到最近才合成出来并确定了其晶体结构。初步的热分析实验表明，这一化合物的脱氢反应分两步进行

$$Mg(AlH_4)_2 \longrightarrow MgH_2 + Al + 3H_2 \quad (16.4\text{-}8)$$

$$MgH_2 \longrightarrow Mg + H_2 \quad (16.4\text{-}9)$$

第一步脱氢反应的吸热峰在 163℃，脱氢量为 6.6%。第二步脱氢反应在 300℃左右，脱氢量为 2.2%。在符合应用要求的温度范围 75～90℃，未掺杂的 $Mg(AlH_4)_2$ 脱氢动力学速度非常慢，甚至需要数星期才能达到平衡压力。有关这一体系的催化和动力学研究，目前尚未见报道。

总而言之，配位铝氢化物的研究开辟了储氢材料的新领域。一批新型储氢化合物的问世，不断刷新固体储氢材料的储氢密度和动力学速度，距人们所期望的应用指标越来越近。

5　硼-氢化合物的化学储氢反应

从储氢密度来看，硼氢化物可能是含氢量最高的化合物。一方面硼原子是最轻的元素之一，另一方面每个硼原子可以和 3 或 4 个氢原子结合形成众多的无极或有机化合物。表 16.4-3 列出了部分硼氢化合物的物理参数。从中可以看出，虽然许多硼氢化物的含氢量高达 10% 以上，但是它们的热分解温度也大都在 150℃以上，说明这类化合物的脱氢反应较配位铝氢化物更为困难。过去虽对这类化合物的热分解反应有过一些研究，但对于能否作为储氢化合物的性质并不了解。

表 16.4-3　部分硼氢化合物的一些物理参数

分子式	摩尔质量 /g·mol^{-1}	密度 /g·cm^{-3}	熔点/℃	分解温度 /℃	含氢量/%
$LiBH_4$	21.78	0.66	268	380	18.4
$NaBH_4$	37.83	1.07	505	505	10.6
$Al(BH_4)_3$		0.57	-64.5	150?	16.8
$Mg(BH_4)_2$					14.8
NH_3BH_3	30.86	0.74	112	～70	19.4

最近，Züttel 等报道了 $LiBH_4$ 的热脱氢谱。如图 16.4-10a 所示，$LiBHS_4$ 的热脱附大致分为三个部分：在 100～200℃区间，$LiBH_4$ 发生结构转变，伴随着轻微的脱氢过程，此时的可逆脱氢量约占总质量的 3%。从 270℃起 $LiBH_4$ 开始融化，而直到 320℃才出现第一步主要的脱氢反应峰。这一脱氢反应一直延续到 400℃以上，与第二步脱氢反应峰相重叠，大部分的氢脱附发生在 400～550℃之间。如果对后两步一起计算，从 320℃到 600℃之间的总脱氢量为 9%（质量分数）。或者说，$LiBH_4$ 在 600℃以下实际脱氢量可达质量比的 12%。同铝氢化物一样，催化剂对这一 $LiBH_4$ 热解反应动力学性质影响十分显著。从图 16.4-10b 可以看到，在 SiO_2 催化的条件下，$LiBH_4$ 的脱附峰显著向低温方向移动。第一步氢的脱附峰从 320℃降为 200℃，且变成最主要的脱氢峰。同时，第二步脱氢峰也明显变小变窄。对于 SiO_2 催化的 $LiBH_4$ 热解反应，其脱氢机理为

$$LiBH_4 \longrightarrow LiBH_{4-\varepsilon} + 1/2(\varepsilon)\ H_2\ (T = 108℃) \quad (16.4\text{-}10)$$

$$LiBH_{4-\varepsilon} \longrightarrow LiBH_2 + 1/2(1-\varepsilon)\ H_2\ (T = 200℃) \quad (16.4\text{-}11)$$

$$LiBH_2 \longrightarrow LiH + B + 1/2H_2\ (T = 453℃) \quad (16.4\text{-}12)$$

实验发现，$LiBH_4$ 的吸脱氢反应至少在较低稳度区间是可逆的，最大脱氢量为 13.5%（质量分数）。其余 4.5% 的氢主要是以 LiH 的形式存在，而 LiH 的分解脱氢则需升温至 900℃以上。从热力学观点分析，从元素直接生成 $LiBH_4$ 的标准焓变和自由能变分别为 -194.44 kJ/mol 和 -128.96 kJ/mol，说明 $LiBH_4$ 的吸氢反应至少原则上是可行的。目前为止，有关轻金属硼氢化物的催化吸脱氢反应研究尚在起步阶段，探索和发展高效催化剂是一项首要的工作。

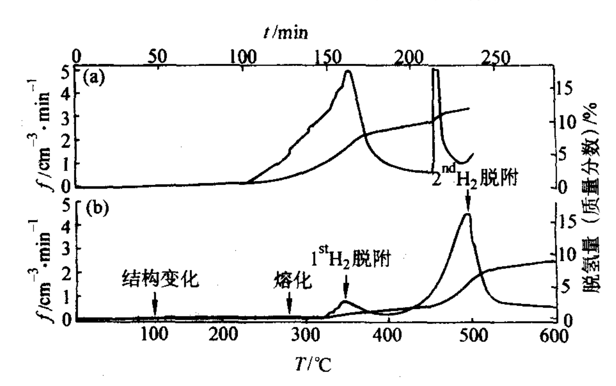


图 16.4-10　$LiBH_4$ 的热分解曲线（加热速度：2 K/min）

（a）SiO_2 催化的 $LiBH_4$；（b）纯 $LiBH_4$

有机硼氢化物是另一类高含氢化合物，其中许多具有可逆加氢反应的性质。例如，硼氮烷（BH_3NH_3，Borazane）在室温常压下为固态晶体，含氢量高达 20%，在 120℃和 155℃发生下列热分解反应

$$BH_3NH_3\ (l) \longrightarrow [BH_2NH_2]\ (s) + H_2\ (g) \quad (16.4\text{-}13)$$

$$(BH_2NH_2)_x\ (s) \longrightarrow [BHNH]_x\ (s) + H_2\ (g) \quad (16.4\text{-}14)$$

上述反应在差分扫描量热谱（DSC）上表现为两个重叠的放热峰，表示硼氮烷的分解可能分两步进行。第一步反应分解为氨硼烷（aminoborane，BH_2NH_2）和环硼氮烷（borazine，$B_3N_3H_6$），第二步反应则是环硼氮烷的热分解。第一步反应在 73℃下需 40 h，在 90℃下只需 6 h 就可完成，每摩尔硼氮烷释放出大约 1 mol 氢气，相当于 6.5%（质量分数）脱氢量。到目前为止，有关硼氮烷热分解脱氢反应的可逆性尚未见报道。

6　环烃的可逆加氢-脱氢反应

利用环烃化合物的可逆加氢-脱氢反应以解决氢的高密



度储存和运输问题，一直被视为一种具有应用前景的技术途径。例如：

$+3H_2$

$+2H_2$

这类反应的加氢过程在一般有机化学与化工的专著中介绍较多，本节不再重复讨论。以下内容重点介绍环烃化合物的脱氢反应性质。

表16.4-4给出了这类环烃储氢体系的相关参数。从表中可以看出，这类化合物均为高沸点（80～210℃）的液体，利用现有的石油配送系统可以方便地储运。其中许多体系的理论储氢密度高达6%～8%（质量分数），为现有储氢合金的3～4倍。然而，从热力学观点分析，这些化合物的脱氢反应均涉及较正的焓变值（表16.4-4），以至于反应自由能变化ΔG在250℃以上才为负值（图16.4-11），说明这类反应必须在较高的温度下才能有效的进行。

表16.4-4 几种典型环烃化合物加脱氢反应相关参数

反应物	bp/mp/℃	加氢产物	bp/mp/℃	储氢量① /%	ΔH /kJ·mol^{-1}
环己烷	80.7/6.5	苯	80.1/5.5	7.2	+205.9
甲基环己烷	100.9/－126	甲基苯	110.6/－95	6.2	+204.8
四氢化萘	207.6/－35.8	萘	218/80.3	3	+126.2
t-萘烷	185.5/－30.4	萘		7.3	+332.5

① 指质量分数。

实现环烃脱氢的反应器和工艺技术主要有分批反应法（batch-type）、气-固相反应、液-固相反应和脉冲喷雾法。其中脉冲喷雾法（spray-pulse reaction）具有较高的脱氢效率和连续生产的优点。无论何种反应器的设计选择，高效催化方式是提高环烃脱氢效率的关键。

固相催化的环烃脱氢是一个气、液、固三相反应，建立良好的三相界面是实现有效催化的前提。相比之下，脉冲喷雾法在构建稳定的三相反应界面方面独具匠心。其催化方式的原理为，直接将催化剂加热并保持在环烃的沸点温度以上，通过间歇喷雾方式不断地将液体环烃喷向预热的催化剂表面。反应物在到达催化剂表面的瞬间被雾化并形成暂时的高浓度或高分压，促使脱氢反应进行。当氢气大量生成后，环烃蒸气和氢的混合气迅速脱附并被抽离，催化剂又恢复原有的干热状态，等待下一次喷雾作业。这种催化方式的优点是：①通过外部直接对催化剂加热，并经历周期性干燥，催化剂表面始终保持在预定的温度范围，有利于脱氢反应的稳定进行；②反应物环烃在催化剂表面蒸发产生的局部高分压有利于平衡向脱氢方向移动；③汽化的反应物和产物容易从加热的催化剂表面脱附，避免了液-固反应常有的产物阻塞催化剂表面的现象。文献报道，采用脉冲喷雾法的脱氢反应速度，较气-固相反应法提高了15倍以上，比之液-固相反应法提高16 000倍。

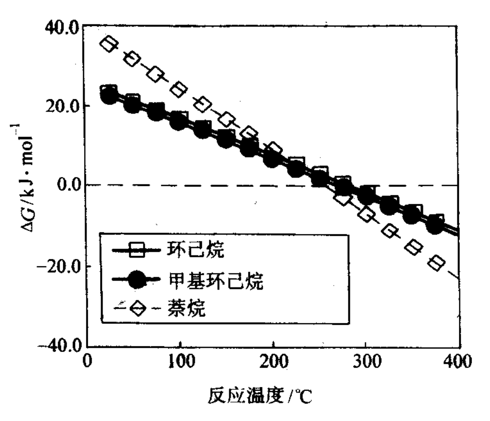


图16.4-11 几种环烃化合物脱氢反应的自由能随温度的变化关系

同不饱和环烃加氢反应一样，铂仍是已知催化活性最高的金属元素，一般载量在5%～10%（质量分数）之间。虽然采用Pt-W、Pt-Rh、Pt-Ir、Pt-Sn等合金有一定的性能改善，但效果并不十分显著。相比起来，催化剂载体对于催化活性的影响更加明显。例如，对比实验表明，采用不同载体的铂催化剂上环己烷脱氢速度（mol/gPt·min）排序为：铂/阳极化铝板（3.8）＞铂/碳布（0.62）＞铂/碳球（0.17）＞铂/氧化铝球（0.075）。对此现象的解释是，环烃催化剂的载体应具有良好的导热性能，以保持均匀的温度分布。

由于环烃脱氢为吸热反应，提高反应温度可以显著提高反应速度。综合其他因素考虑，在喷雾法反应工艺中催化剂温度选择在300～350℃之间。即使如此，现有的脱氢工艺技术能耗仍太高。如通过环己烷脱氢反应每产生1 mol H_2约需燃烧要100 kJ，相当于1 mol H_2理论燃烧热值（$\Delta G=-237$ kJ/mol）的42%。

目前，环烃化合物的脱氢转化率不过25%～35%，离实用化尚有不小的差距。进一步优化反应器设计，发展高效催化剂和催化方式，是解决这一问题的主要技术途径。

编写：杨汉西（武汉大学）



参 考 文 献

1 胡子龙．贮氢材料．北京：化学工业出版社，2002

2 F Cuevas，J M Joubert，M Latroche．A Percheron-Guegan．Appl Phys．A，72（2001）225

3 X.P.Gao，Z.W.Lu，Y.Wang，F.Wu，D.Y.Song，P.W.Shen.Electrochem.Solid-State Lett，7（5）（2004）A102

4 C.Nützenadel，A.Züttel，D.Chartouni，L.Schlapbach.Electrochem.Solid-State Lett.，2（1999）30

5 X.Qin，X.P.Gao，H.Liu，H.T.Yuan，D.Y.Yan，W.L. Gong，D.Y.Song.Electrochem.Solid-State Lett，3（2000）532

6 N.Rajalakshmi，K.S.Dhathathreyan，A.Govindaraj，B.C.Satishkumar.Electrochim.Acta，45（2000）4511

7 G.P.Dai，M.Liu，D.M.Chen，P.X.Hou，Y.Tong，H.M.Cheng.Electrochem.Solid-State Lett.，5（2002）E13

8 吕鸣祥，黄长保，宋玉瑾．化学电源．天津：天津大学出版社，1992

9 G.Gille，S.Albrecht，J.Meese-Marktscheffel，A.Olbrich，F.Schrumpf.Solid State Ionics，148（3-4）（2002）269

10 M.C.Bernard，R.Cortes，M.Keddam，H.Takenouti，P.Bernard，S.Senyarich.J.Power Sources，63（2）（1996）247

11 Z.R.Chang，G.G.Li，Y.J.Zhao，Y.C.Ding，J.G.Chen.J.Power Sources，74（2）（1998）252





中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第13卷 信息功能材料工程（下）

第17篇

一维纳米材料和纳米结构

主 编 张立德 解思深

编 写 张立德 解思深

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会



第 1 章　碳纳米管的制备、表征和性能

1　多壁碳纳米管的可控制合成——小直径碳纳米管、连续碳纳米管线

1.1　小直径碳纳米管

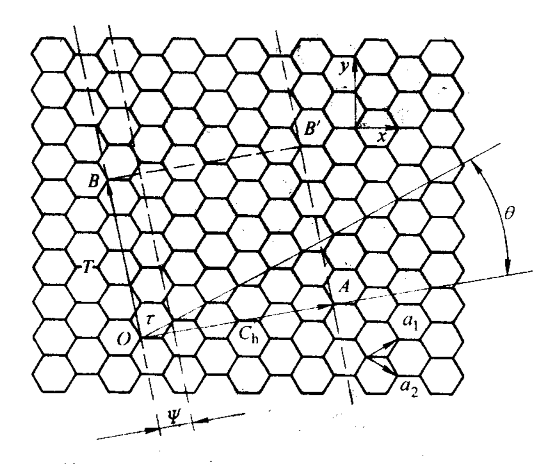
碳纳米管是石墨面卷曲而成的无缝管状结构[1]。理论上，一般采用图 17.1-1 所示的结构模型。图中 a_1 与 a_2 分别是石墨面晶格元胞基矢，O 为原点。图中所示石墨面上 $OAB'B$（长方形）可以通过 O 点 A（O 和 A 为两个等价位），B 与 B'（B 和 B' 为两个等价位）卷曲重合而形成碳纳米管。这样形成的碳纳米管轴的方向平行于 OB，圆周长大小为 OA。得到的碳纳米管可以用连接 O 点与 A 点的矢量 C_h 表示

$$C_h = na_1 + ma_2 \tag{17.1-1}$$

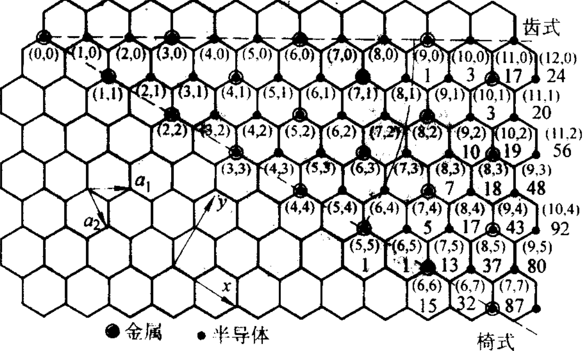
这样，通过一对整数（n，m）就可以表征碳纳米管的结构。一般也常用碳纳米管的直径 d_t 和碳纳米管的螺旋角 θ 来表征。根据图 17.1-1 中定义，容易证明，可以通过下列关系将矢量 C_h 的一对（n，m）与对应的碳纳米管的直径 d_t 螺旋角 θ 联系起来

$$d_t = C_h/\pi = \sqrt{3}a_{c-c}(n^2 + nm + m^2)^{1/2}/\pi \tag{17.1-2}$$

$$\theta = \arctan[\sqrt{3}m/(m + 2n)] \tag{17.1-3}$$



(a) 单层石墨面结构以及如何卷曲形成碳纳米管示意图



(b) (n,m) 下面的数是碳纳米管头部封闭可能结构的数目

图 17.1-1

在图 17.1-1 b 中，列出了描述各种碳纳米管矢量 C_h 的情况。由于碳原子六角网格的对称性，不同的（n，m）也可能会对应相同的碳纳米管。为了避免重复，螺旋角 θ 可以在 0～30°范围内取值。应该指出，图 17.1-1 列出的是理论上可能的碳纳米管结构。实际上，能稳定存在并且能在实验中合成的碳纳米管与理论结果是有差异的。

对于碳纳米管，这种卷绕使得石墨层中的 π 电子云形状发生变化。这种变化与形成的碳纳米管的直径有关，直径越小，弯曲度越大，π 电子云形状变化越大。相反，碳纳米管直径越大，弯曲度变小，其 π 电子云接近于石墨中的情形，因而其性质接近于石墨。那么，人们自然想到纳米管的最小直径会是多大呢?

这是一个十分重要的问题。因为碳纳米管的性质强烈地依赖于其直径与手性，直径越小，电子的状态与 sp^2 差别越大，表现出的量子效应更明显。又如美国 C.T.White 教授等人的理论计算结果表明，当 m 与 n 的值差为 3 的整数倍时，碳纳米管表现为金属性。在其他情况下，碳纳米管表现为半导体性，并且禁带宽度正比于碳纳米管直径的倒数，而与手性无关。即在所有存在的碳纳米管中，1/3 为金属性，2/3 为半导体。1998 年，Dekker 以及 Lieber 研究小组通过 STM、STS（电子状态密度）实验将单根碳纳米管的电输运性质与其具体结构（直径 d_t 和螺旋角 θ）联系起来，证明单层碳纳米管因结构的细微变化可以呈现金属性、半导体性之间相互变化，半导体性的碳纳米管能带间隙与其管径成反比，与理论预言完全相符。所以，科学家们希望能够得到可控结构的碳纳米管。

另一方面，现在所有碳纳米管制备方法的一个重大难题是无法控制碳纳米管的直径与手性。直径的控制在用化学气相沉积法模板制备碳纳米管的工作中已有了重要的进展。而手性的控制仍然难以实现。目前不同方法制备的碳纳米管往往是不同直径与手性的混合物，即这些不同结构的碳纳米管混杂在一起。到现在为止，尚未发现有效的分离方法。

电弧放电法与激光蒸发法制备的碳纳米管由于结构完整、缺陷少而成为绝大多碳纳米管性质研究的对象。用这些方法制备的碳纳米管绝大多数两端是封闭的，并且这种封闭与碳纳米管圆管平滑连接。较小直径的碳纳米管的封闭形式一般呈现半圆状，这对应于一个“富勒烯半球”。一般说来，一种结构的碳纳米管可以具有多种可能形式的“富勒烯半球”结构来封闭碳纳米管。在图 17.1-1 b 中六员环中的数字，表示与碳纳米管相连的富勒烯半球可能的结构数目。由图 17.1-1（b）可以看到，具有“椅式”结构的（5，5）碳纳米管和具有“齿式”结构的（9，0）碳纳米管，都仅有一种“富勒烯半球”结构在其两端形成封闭结构。实际上，与（5，5）碳纳米管连接的是一个 C_{60} 分子从垂直于五次对称轴方向被等分成两部分所形成的（其螺旋角 $\theta = 30°$，其直径为 $d_t = 0.688$ nm）。与（9，0）碳纳米管连接的是一个 C_{60} 分子从垂直于三次对称轴方向被等分成两部分，所形成的碳纳米管（其螺旋角 $\theta = 0°$，直径为 $d_t = 0.715$ nm）。而由 C_{60} 分子来封闭的单层碳纳米管，具有两种可能的结构：(5，5)，(9，0) 管。从理论上讲，它们都是金属型。同时，随着碳纳米管直径的增大，顶端“富勒烯半球”结构数目急剧增多。如（7，7）管，直径仅为 0.95 nm，而“富勒烯半球”结构可高达 87 种！显然，这种富勒烯结构可能的种类与碳纳米管的直径有关。直径小，则富勒烯可能的种类少。直径大，富勒

烯可能的种类多。

这些实验研究的结果引起了中国科学院物理所解思深院士领导的研究小组的注意。他们意识到，如果试图得到结构可控的碳纳米管，用小"富勒烯半球"来作为生长核，生长小直径的碳纳米管应该是比较可行的方法。进而设想通过控制小碳纳米管的直径来控制生长得到的碳纳米管的手性。

由于碳纳米管与富勒烯密切相关，碳纳米管发现后，人们推测，最小直径的碳纳米管应该是由 C_{60} 来封闭（当时没有发现小于 C_{60} 的富勒烯稳定存在)。即分别为"椅式"结构的（5，5）碳纳米管和具有"齿式"结构的（9，0）碳纳米管，其直径分别为0.688 nm 及0.715 nm。1992年，Iijima研究小组报道了直径为0.7 nm的碳纳米管。由于实验上的一些困难，他们无法测定其具体结构，根据直径，人们推测其为理论上所预言的（5，5）管或（9，0）管。

那么，小于 C_{60} 的富勒烯是否存在呢？它们能够稳定吗？直径小于 C_{60} 的碳纳米管又是否存在呢？这在当时无人能够给予肯定的答复。1998年，美国加州大学 Berkeley 分校物理系 Zettl 教授成功地合成出了 C_{36}，结果在英国杂志《自然》发表。中国科学院物理所研究小组敏锐地察觉到：直径小于 C_{60}（0.7）的碳纳米管也应该真实存在。他们提出，既然碳纳米管是石墨卷曲而成，若石墨面原材料存在弯曲，从能量角度上讲，生成纳米管时，直径将更小。当然，使石墨面在纳米尺寸发生弯曲困难极大。如果使用碳纳米管做原材料，是否能够提供弯曲的石墨片来生长碳纳米管呢？在解思深老师的指导下，孙连峰博士立即使用碳纳米管作为原材料来制备碳纳米管。经过精心认真的准备，在刘维老师的高分辨电子显微镜下，他们发现了直径仅0.5 nm的碳纳米管。保持了七年之久的世界记录打破了！科学家在实现纳米管可控结构生长的梦想又近了一步。这一结果2000年1月27日在英国权威科学杂志《自然》（Nature）发表后，英国广播公司BBC在其"科学与技术"栏目报道了这一成果：中国科学家创造出世界上最细的碳纳米管，最细的直径为0.5 nm，在这以前最细的直径为0.7 nm。在这节里，将介绍这方面的研究工作。

1.1.1 碳纳米管填充阳极放电的多层碳纳米管的形貌与结构

解等对石墨放电方法进行了改进。首先，阳极与阴极分别采用直径为6 mm与30 mm的光谱纯石墨棒。将放电室抽空后，冲入载气（氦气，或氢气），使气压保持在 500 × 133.3 Pa。调节电压，使放电开始后两极电压为20 V。调节机械传动系统的直流输出电压，控制阳极、阴极的间距，使放电电流为58 A（电流密度160 A/cm²）。放电结束后，取出阴极沉积棒中部黑色松软的物质。这种黑色松软的物质主要由碳纳米管、无定形碳与纳米碳颗粒组成。将取出得到的黑色松软物质与化学纯400目金属钴粉按原子比5比1的比例在玛瑙研钵中均匀混和。然后，将直径为6 mm的石墨棒进行加工，沿石墨棒的轴线，在其一端钻出一直径3 mm、深度20 mm的圆柱形空洞。在洞中装满上面得到的黑色均匀混合物，然后将此石墨棒作为阳极再进行放电实验。

实验发现，用碳纳米管与金属钴填充阳极石墨棒放电时，电弧较纯石墨棒或石墨与金属钴的混合物激烈得多。阴极沉积棒外部周边形状十分不规则，同时在放电室中弥散着大量的烟灰。对阴极沉积棒进行了扫描电镜分析（SEM，型号S-4200，工作电压20 kV)，见图17.1-2。从图17.1-2中可以看到，在阴极沉积棒的表面明显地分为两种区域：白色的圆形凸起和凸起周围的黑色部分，形成了一个"Pattern"。圆形白色凸起的直径尺寸一般为50 μm左右。由于在放电过程中电弧比纯石墨电极激烈得多，所以这种图斑不如纯石墨阳极得到的图斑规则。图17.1-3是高放大倍数下，一个圆形凸起以及周围四个凸起的扫描电镜的形貌像。从图中看到白色圆形凸起中有许多丝状物。这些丝状物的密度不是均匀分布的，其中间部分密度最大，随着靠近黑色部分，其密度逐渐减小。图17.1-4是图17.1-3中白色部位的高倍SEM图像。图中可以看到笔直的碳纳米管，直径约10 nm左右。在碳纳米管之间有一些无定形碳和非晶碳。

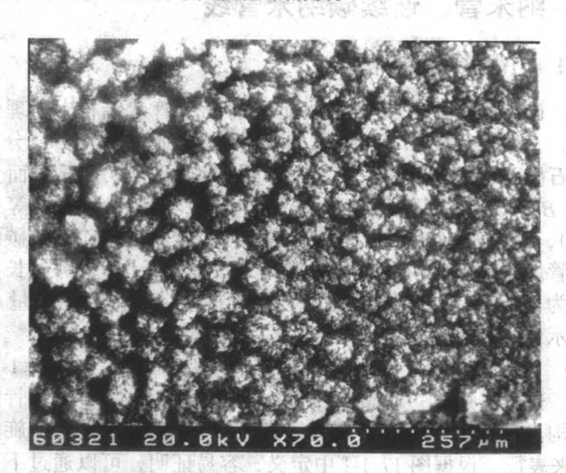


图 17.1-2 阴极棒中心部位低倍 ESM 图像

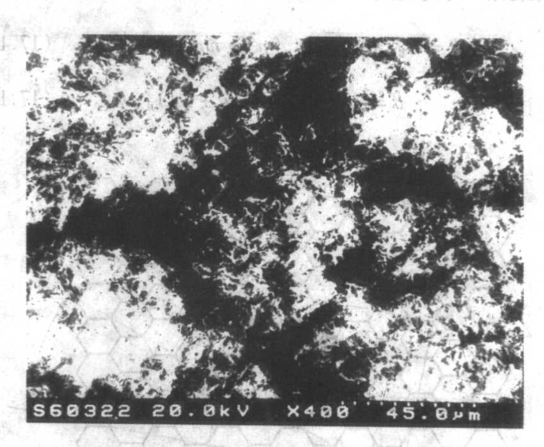


图 17.1-3 阴极棒中间部位高倍 SEM 图像



图 17.1-4 图 17.1-3 表面局部的高倍像

图17.1-5至图17.1-7是典型的阴极沉积棒中心部分的黑色松软物质的透射电镜(HRTEM，型号JEM 200－cx，工作电压200 kV)照片。这些碳纳米管的外直径分别是7.5 nm、15



nm(对应于图 17.1-5 中左右碳纳米管)、7.0 nm 以及 6.8 nm (图 17.1-7 A,B)。由于内层碳纳米管的原子数目较少，条纹强度较浅，但空心结构清晰可见。同时可以看到，虽然这些碳纳米管具有不同的外径，但其内径都非常小。图 17.1-5 中，两根碳纳米管有些重叠。左边的碳纳米管在轴线方向内径有明显的变化：在"a"点上方，内径为 0.7 nm；在"a"点的下方，内径为 0.5 nm。图 17.1-6 a 是其 ab 段的放大像。右边的碳纳米管 b 内径均一，为 0.5 nm。其头部可以清晰地看出是一个半圆形，如图中箭头所示。

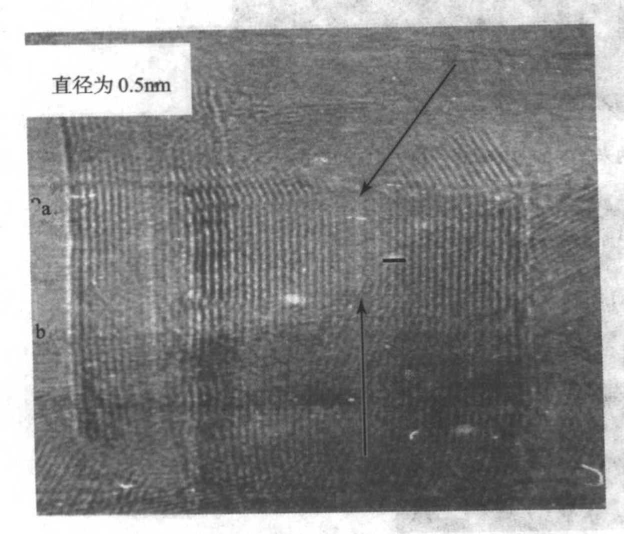


图 17.1-5 两根相邻碳纳米管 TEM 图像。标尺 1 nm

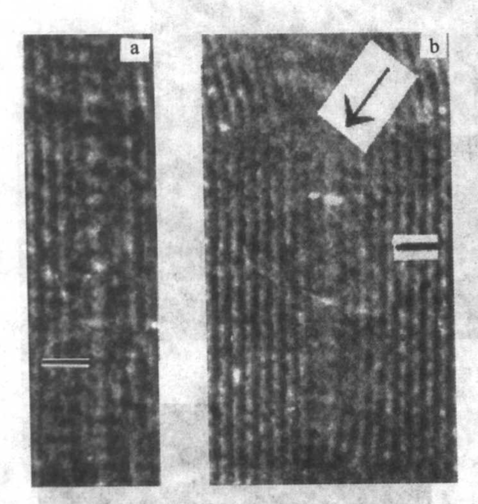
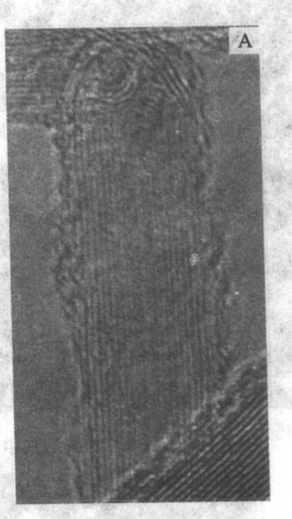


图 17.1-6 a、b 分别是 1.5 nm 左右碳纳米管中部 TEM 照片的放大像

在图 17.1-7 中，两根独立的碳纳米管空心结构清晰可见，校准放大倍数后知道其层间距为 0.34 nm，内径为 0.5 nm，即这些多层碳纳米管的最里边管的直径是 0.5 nm。多层碳纳米管中具有天然的标尺——外部的层间距 0.34 nm，使得结果令人确信无疑。由于小于 C_{60} 富勒烯 C_{36} 的发现，且 C_{36} 具有笼状结构，直径 0.5 nm。因此，可以推测所得到的直径为 0.5 nm 的碳纳米管两端是由 C_{36} 的半个笼封闭的。图 17.1- 5 右边碳纳米管最内层管的封闭（半圆形）形式也证实了这种设想。



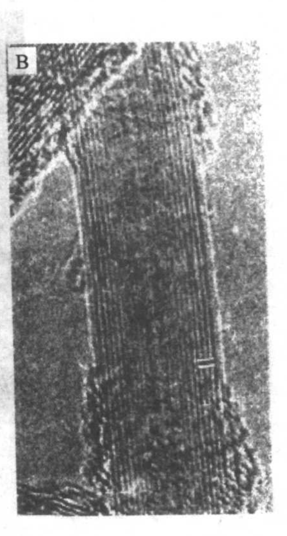


图 17.1-7 A、B 单根碳纳米管典型的 TEM 图像，内径皆为 0.5 nm

1.1.2 碳纳米管填充阳极放电的单层碳纳米管的形貌与结构

同以前文献报道的相同，解等在放电室器壁的上烟灰中发现了碳纳米管。这些碳纳米管一般相互缠绕在一起，并且形成直径为几十纳米的碳纳米管束。有许多的催化剂颗粒混杂在里面。图 17.1-8 其典型的 SEM 照片。

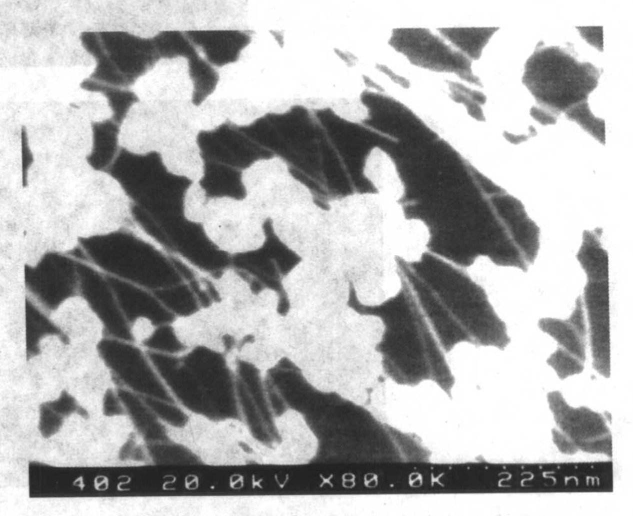


图 17.1-8 器壁烟灰中单层碳纳米管束 SEM 图像

放电方法制备的多层碳纳米管在高倍 SEM 像中一般呈笔直的线状，直径十几到几十纳米。而从以上二图可以看到，单层碳纳米管束虽然具有类似的直径，但往往是弯曲的。高分辨电子透射显微镜分析表明，用碳纳米管做阳极，加入钴粉后，在器壁上发现的单层碳纳米管的直径一般较小。在图 17.1-9 和图 17.1-10 中，给出了单根单层以及单层碳纳米管束高分辨电子透射显微镜（HRTEM）像。

为了准确地测量单层单根碳纳米管的直径，采用多层碳纳米管的层间距为标准，仔细校验了高分辨透射电镜的放大倍数。图 17.1-10 a 中几根碳纳米管的直径分别是 0.7（"1"），0.9（"2"），0.7（"3"）nm，b 中碳纳米管'2''4''5'直径为 0.7 nm，'1''3'分别是 0.9 与 1.2 nm。c 中碳纳米管的直径是 0.5 nm。值得注意的是 c 中的碳纳米管一端为开口，且长径比较小，约 20。调节生长工艺和参数大量制备这种单层碳纳米管将具有十分重要的意义。

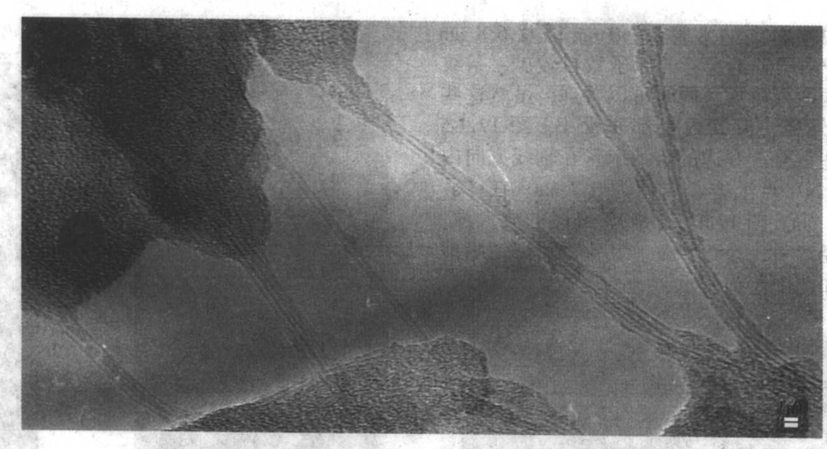
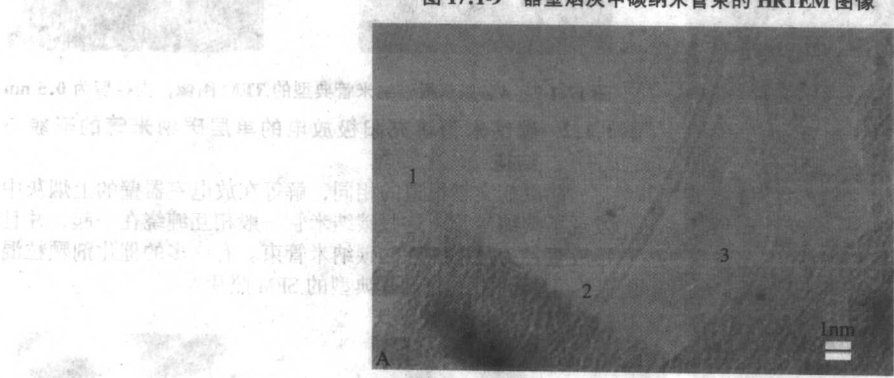
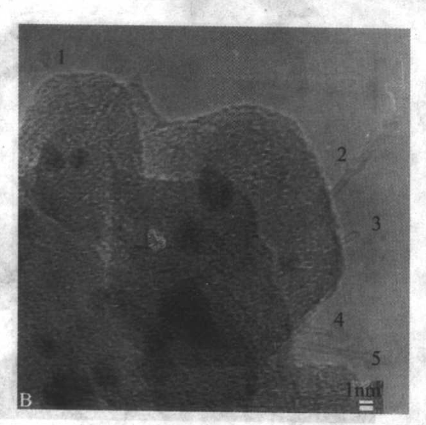


图 17.1-9　器壁烟灰中碳纳米管束的 HRTEM 图像





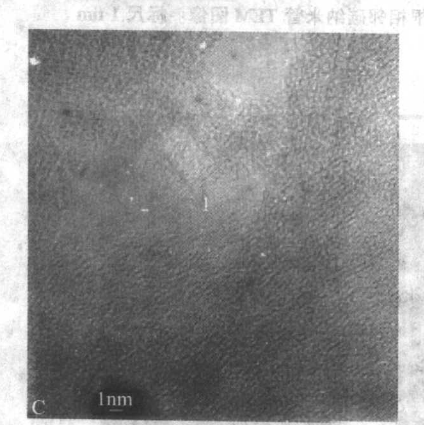


图 17.1-10　A、B、C 是器壁烟灰中单根单层碳纳米管的 HRTEM 图像

1.1.3　碳纳米管填充阳极放电的结果讨论和分析

有两个研究小组从能量的角度出发，经过计算，分别得到理论上碳纳米管的最小直径应是 0.4 nm、0.6 nm。但在实验上，文献报道的最小的碳纳米管是 0.7 nm，与 C_{60} 直径相当。

在以上的实验中已经看到，若采用碳纳米管填充阳极来生长碳纳米管，可以得到直径为 0.5 nm 的碳纳米管。下面做进一步分析和探索小直径的碳纳米管能否具有可控的结构。

首先，研究直径为 0.5 nm 的碳纳米管两端封闭的结构。

1998 年，Zettl 研究小组制备出了 C_{36} 固体，并发现它与 C_{60} 具有十分不同的性质，如 C_{60} 溶于甲苯，而 C_{36} 不溶；C_{60} 膜较软，C_{36} 膜坚硬等等，并确认 C_{36} 具有 D6h 空间群，其具体结构如图 17.1-11 所示。

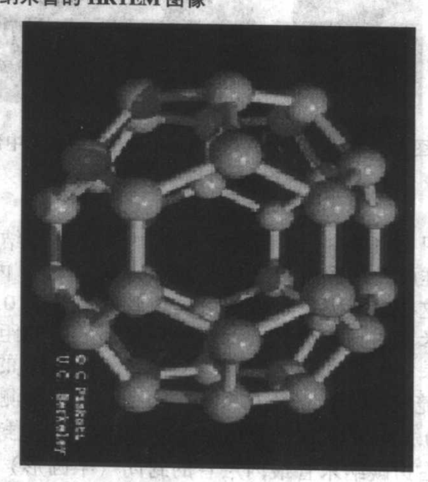


图 17.1-11　C_{36} 结构示意图



小于 C_{60} 的富勒烯现在发现仅有两种结构稳定存在：C_{36} 与 C_{20}。其中，C_{36} 直径 0.5 nm；C_{20} 直径 0.4 nm。因此，直径为 0.5 nm 碳纳米管，我们认为，只能是由半个 C_{36} 笼封闭的。有趣的是由于 C_{36} 笼结构不是球状，而是纺锤形。由它来封闭的碳纳米管只能沿垂直于中部的六个六员环的方向用于碳纳米管连接，因此碳纳米管只能具有一种手性，碳纳米管只能是（6，0）管（图 17.1-12）。这样解等就能得到完全控制直径与手性的碳纳米管。

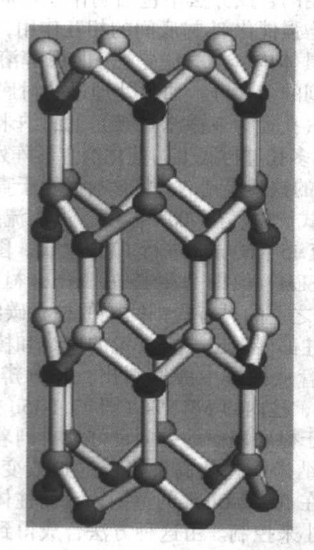


图 17.1-12 由 C_{36} 来封闭两端碳纳米管的结构

为了研究探索这种碳纳米管的生长机理，解等改用石墨粉代替碳纳米管，在同样的条件下进行放电实验。结果未能发现内径是 0.5 nm 的多层管或直径 0.5 nm 的单层管。

根据以上实验结果，解等提出电弧中碳纳米管的生长机理如下：阳极中的碳进入电弧中时，具有两种形式：弯曲的片状碳原子团（碳纳米管阳极）与平面状的碳原子团（石墨阳极）。在合适的条件下（气压、电流等），由于管状物能量较低，而在电弧中形成单层碳纳米管。电弧中的这些单层管部分流出电弧柱，到达器壁。由于此部分单层管流动路径（主要是载气）中碳原子密度低，因此直径方向上无生长现象，仍以单层管形式存在，并因为彼此之间的范德瓦尔斯力形成碳纳米管束。而到达阴极沉积棒部分的单层管则进入到麦克斯韦分布的碳蒸气中，碳蒸气中的碳原子依此单层管为生长核，在直径方向上生长，最终成为多层管。由于此径向生长强烈地依赖于碳原子的能量，所以随着阴极棒的增长，远离电弧部分碳纳米管的径向生长停止。而在碳纳米管外部尚未结合成管状的碳原子就以非晶形式存在了下来，这就是为什么非晶常常在碳纳米管的外部的原因。

由于电弧中弯曲的碳原子片与平面相比，需要较少的能量形成管状物，所以用碳纳米管做阳极得到的碳纳米管直径较小。这就是能够生长出直径 0.5 nm 碳纳米管的缘由。

下面从能量的观点进一步分析这个问题。

石墨片卷绕成碳纳米管时，能量变化可以分为两个部分：一是碳纳米管由于弯曲增加了弹性能量；二是由于封闭结构减少了石墨悬键，降低了能量。碳纳米管能否形成与二者的和有关，可以表示为：$\Delta E = E_{bend} + E_{bind}$，其中 E_{bend} 可以表示为

$$E_{bend} = C_1(1/D)^2 + C_2(1/D)^4 \qquad (17.1\text{-}4)$$

式中，系数 C_1、C_2 分别是 5.64 eV × 10^{-10} m²、25.1 eV × 10^{-10} m⁴。E_{bind} 可以表示为

$$E_{bind} = -b\ (1/D) \qquad (17.1\text{-}5)$$

式中，系数 b 用下面的方法确定：碳纳米管能否形成与 ΔE 有关，ΔE 小于零时，碳纳米管可以存在。在一般的石墨棒电弧条件下，可以发现直径 0.7 nm 的碳纳米管。假设此种情况下，ΔE 等于零，于是得到

$$\Delta E\ (0.7\ \text{nm}) = E_{bend} + E_{bind} = 5.64(1/7)^2 + 25.1(1/7)^4(b(1/7)) = 0$$

$$\Rightarrow b = 0.875\ \text{eV} \times 10^{-10}\ \text{m}$$

在相同的条件下，直径 0.5 nm 的碳纳米管 ΔE (0.5 nm) $= E_{bend} + E_{bind} = 5.64\ (1/5)^2 + 25.1\ (1/5)^4 - 0.875\ (1/5) = 0.051$。因此在电弧法制备碳纳米管时，若用石墨做碳源，不能得到 0.5 nm 的碳纳米管。而用碳纳米管做碳源时，正如解等提出的，碳纳米管可由弯曲的石墨片来生长。这种弯曲可以提供此能量，具体的弯曲度估计如下

$$E_{bend} = [C_1\ (1/D)^2 + C_2\ (1/D)^4] \times 5/D = 0.051$$

$$\Rightarrow D = 10.6 \times 10^{-10}\ \text{m},$$

形成 0.5 nm 碳纳米管的石墨片弯曲角度为 $5/10.6 \times 2\pi = 0.94\pi$，因此这些石墨片几乎为半圆形。

还应该指出的是，原有的一些有关电弧法制备碳纳米管的理论与模型，对电弧制备方法中的许多重要问题：如碳纳米管的产量为何与载气的压力有很大的关系，多层碳纳米管的内层形貌为何决定碳纳米管的最终形貌，阴极沉积棒中碳纳米管为何频繁地开始与停止生长（碳纳米管一般几十微米，而沉积棒却可以几个厘米；原有理论解释为电流不稳定），都不能很好地解释这些问题。

解等提出的上述模型能够很好地解释这些问题。Cobine 指出，在电弧中，有两个概念值得注意：电子温度与中性原子团温度。二者的关系依赖于载气的压力，如图 17.1-13 所示。从图中看到，在载气气压小于 40 133.3 Pa 时，中性原子团的温度明显低于电子气的温度，气压大于 40 133.3 Pa 后，电子气与中性原子团的温度相等，并且随着载气压力的上升而上升，在 500 133.3 Pa 左右出现一个平台。所以电弧放电制备碳纳米管时，若载气压力小于 40 133.3 Pa，由于中性原子团的温度较低，不能在电弧中形成单层碳纳米管，这时虽然可以放电，有碳原子团到达阴极并形成沉积棒，但由于无形成碳纳米管的生长核，在阴极沉积棒没有碳纳米管生长。随着载气气压的增大，中性原子团的温度上升，使得它们能够在电弧中形成碳纳米管（此时管状物能量较低），这些碳纳米管到达阴极沉积棒后，作为生长核继续沿直径方向生长而成为多层管。这就说明了多层管的内层决定了多层管的形貌，也解释了阴极沉积棒中碳纳米管为何频繁地开始与停止生长。

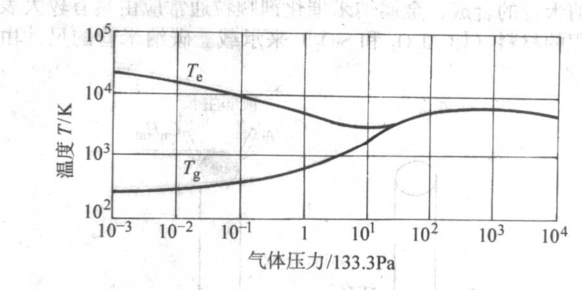


图 17.1-13 载气压力和电子气温度、中性原子团温度的关系

1.1.4 其他研究小组关于小直径碳纳米管研究情况

2000 年 10 月，北京大学电子学系彭练矛教授的研究组在美国物理学会权威杂志《物理评论快报》报道发现了直径 0.33 nm 的碳纳米管。2000 年 11 月，日本科学家 Iijima（碳

纳米管发现者）教授以及香港科技大学汤子康教授同时在英国《自然》上发表文章，报道了直径为0.4 nm的碳纳米管的存在。汤子康与沈平合作发现0.4 nm的碳纳米管是超导体，超导 T_c 可以达到14 K。2004年3月，日本一个研究组又指出（“物理评论快报”）：最小的碳纳米管直径是0.3 nm。由于小碳纳米管中，电子的状态与 sp^2 差别较大，并表现出较强的石墨 π 键 σ 键杂化，因而小纳米管都是金属性的。2002年，中科院解思深院士的研究小组采用浮动催化化学气相沉积法获得了内径为0.4 nm的双层碳纳米管。当然，碳纳米管的最小直径究竟是多少？这个问题仍有待于进一步的研究。

1.2 多壁碳纳米管阵列的可控制合成

近年来，碳纳米管以其独一无二且颇具发展潜力的结构特性、电学特性和机械特性而备受瞩目。碳纳米管具有很高的弹性模量和抗拉强度，并且根据其螺旋性及直径的不同，可以表现出金属性、半导体性和半金属性。利用单根或大量碳纳米管的上述性质，人们已经开发出先进的扫描探针、纳米电子器件和场致发射电子源。

电弧放电法和激光蒸发法是目前获得高品质碳纳米管材料的主要方法。然而，这两种方法还存在一些关键性问题有待解决。首先，它们需要在3 000℃以上的高温条件下将固态的碳源蒸发成碳原子，这便限制了可合成的碳纳米管的数量，而且利用蒸发的方法也很难使碳纳米管的生产规模扩大到千克（kg）的水平。其次，蒸发方法生长的碳纳米管形态高度纠缠，并与碳的其他存在形式及催化剂金属元素相互杂糅。对这样的碳纳米管进行提纯、操纵和组装，从而构建碳纳米管器件结构，将是十分困难的事情。

发展可控合成技术以获得碳纳米管的有序结构体系，对于研究碳纳米管的基本性质和探索作为分子导线基础的碳纳米管的潜在应用是一条非常重要又切实可行的途径。碳纳米管合成的最终目标是要实现对碳纳米管生长的位置和方向以及其螺旋度、直径和形态缺陷等原子结构的控制。近来，采用化学气相沉积（CVD）方法，在衬底上控制生长多壁碳纳米管（MWNTs）的工作取得了显著进展。人们已经可以在大尺寸的衬底上制备出较长的、有着良好取向的MWNTs。

碳氢化合物在金属催化剂上的化学气相沉积是制备各种碳纤维和多壁碳纳米管的经典方法。其生长温度通常为500～1 000℃。CVD过程的第一步是过渡金属（Fe、Ni、Co等）催化剂颗粒吸收和分解碳氢化合物的分子。碳原子扩散到催化剂的内部后形成金属-碳的固溶体，随后，碳原子从过饱和的催化剂颗粒中析出，形成了如图17.1-14所示的碳管结构，详细的机理现在已经得到了实验上的验证。为便于碳纳米管的合成，金属纳米催化剂颗粒通常应由具有较大表面积的材料（如 Al_2O_3 和 SiO_2）来承载。碳纳米管的尺寸由催化剂颗粒的大小决定。通过CVD方法合成多壁或单壁的碳纳米管有赖于催化剂颗粒的尺寸、作为碳源的碳氢化合物类型以及生长的条件。

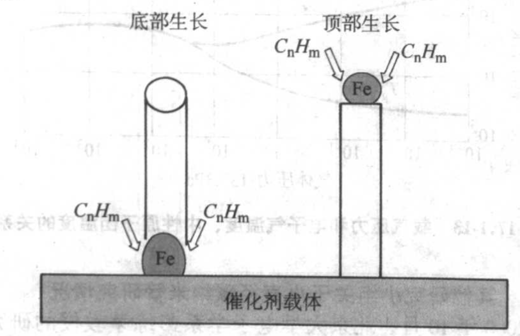


图17.1-14 碳纳米管的CVD生长示意图（以单壁碳纳米管为例）、左图：底部生长模式；右图：顶部生长模式

1.2.1 自取向多壁碳纳米管（MWNTs）的生长

在CVD生长过程中，控制碳纳米管取向的早期方法是让其在受限的环境中（如介孔硅的细孔或氧化铝的孔道中）生长。事实上，碳纳米管在CVD生长中可以自组织成规则排列的结构，而且这个自我排列的动力就是碳纳米管之间的范德华力。解等采用的合成方法中包括制作催化剂图案和合理地设计衬底，以增强催化剂-衬底间的相互作用，并控制催化剂颗粒的大小等具体内容。衬底是在HF/甲醇溶液中电化学腐蚀n型硅片得到的多孔硅。如此处理过的衬底表面将形成位于宏观多孔层（孔径为亚微米量级）上的纳米多孔薄层（孔径约为3 nm）。多孔硅衬底上的催化剂方形阵列图案是透过掩膜蒸镀5 nm厚的铁膜得到的。将该衬底置于直径2 in（1 in = 2.54 cm）的管式炉中，在700℃温度下通入流量为1 000 cm^3/min的乙烯气流15～60 min进行CVD生长。图17.1-15a所示的扫描电镜（SEM）像即为生长在多孔硅衬底表面方形铁（催化剂）图案之上的具有规则间隔的柱状碳纳米管束阵列。这些碳纳米管柱都展现出非常尖锐的边缘和棱角，而且没有零星的碳纳米管从柱体中旁逸斜出。高分辨SEM图像（图17.1-15b）表明，柱内的MWNTs（图17.1-15b中的插图部分）基本沿着垂直于衬底表面的方向良好地排列着。碳纳米管的长度也就是碳纳米管柱的高度可以通过改变CVD的反应时间，将其控制在10～240 μm的范围内，而柱体的宽度则由掩膜上的开口大小来控制。由这种方法合成得到的最小自取向碳纳米管柱的尺寸为2 μm×2 μm。

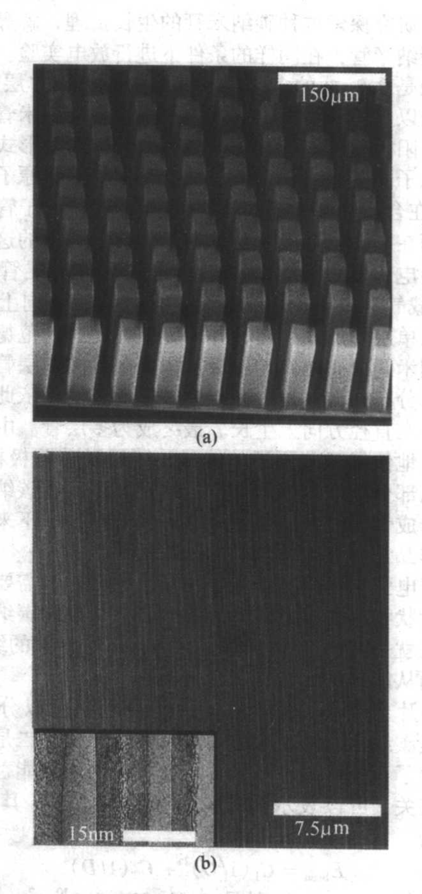


图17.1-15 (a) 多壁碳纳米管柱状束阵列的扫描电镜像；(b) 柱状束内整齐排列的MWNTs的高分辨SEM照片，插图所示为MWNTs束的TEM照片



碳纳米管自取向的机制与碳纳米管的底端生长模式有关。由于多孔硅衬底上的纳米多孔层是优良的催化剂载体，故而形成于该纳米多孔层上的铁催化剂颗粒将和衬底发生强烈的相互作用并牢牢贴附在衬底表面。CVD 生长过程中，碳纳米管的最外层与其邻近碳纳米管的最外层通过范德华力相互作用形成刚性管束，从而使得所有碳纳米管的生长都垂直于衬底表面。在自取向碳纳米管的合成中，多孔硅衬底比平面硅衬底更具优势：在同时包含多孔硅和平面硅两部分的衬底上生长碳纳米管时发现，碳纳米管在多孔硅上的生长速度（以"生长长度/分"计）较之在平面硅上的要高。该结果意味着，乙烯分子可以渗透过宏观多孔硅层，从而有效地维持碳纳米管柱中内部和外部碳纳米管的生长。由于在多孔的衬底表面上有利于形成尺寸分布范围很窄的催化剂纳米颗粒，因此生长于多孔硅衬底上的碳纳米管的直径便显示出良好的单分散性，并且催化剂-衬底之间较强的相互作用能防止催化剂颗粒在高温的 CVD 过程中发生烧结。

1.2.2　多壁碳纳米管的生长机理

碳纳米管的生长机理一直是一个悬而未决的问题。考虑碳纳米管在纳米电子学等方面的大规模应用，必须能够以可控的方式生长出形状、尺寸甚至螺旋度遵从设计，并且无缺陷的碳纳米管。而对生长机理的深入了解是实现这种可控生长不可或缺的前提。自从 1991 年 Iijima 发现碳纳米管以来，理论上对碳纳米管的形成提出了各种生长模型，如五元环-七元环缺陷沉积生长，层-层相互作用（lip-lip interaction）生长，层流生长（step flow），端部生长（tip growth），底部生长（base growth），以及喷塑模式（extrusion mode）生长等。不同的生长模型适用于不同的生长方法，但这些模型仅仅停留在理论阶段，并没有确实的实验证据支持其中任何一个模型。实验上对单根碳纳米管的生长过程进行实时监测目前还未能实现，然而前述自取向 MWNT 阵列的生长为实验验证 CVD 生长机理提供了一个契机。范等采用^{13}C 同位素标记法，首次从实验上验证了碳纳米管的 CVD 生长机理。

在碳纳米管的 CVD 生长中要用到金属催化剂，而人们早已观察到，一根碳纳米管往往在其中一端附有或包覆着催化剂颗粒，而另一端则是空心的。这样的形态有两种机理可以形成，即端部生长和喷塑模式。前者假定催化剂颗粒在碳纳米管的生长过程中起到成核的作用，而一旦碳纳米管初步形成将催化剂包覆起来以后，生长点即转为管的开口端，碳源不断沉积到开口的悬挂键上导致碳纳米管持续生长，当温度降低时，开口端封闭停止生长；而后者则认为金属催化剂才是碳纳米管的持续生长点，碳原子不断沉积到催化剂颗粒上形成金属-碳合金，当碳原子达到饱和时，由颗粒的一端析出形成碳纳米管，这两种机理的主要区别在于生长过程中先形成的一端距离催化剂的相对位置远近（图 17.1-16）。

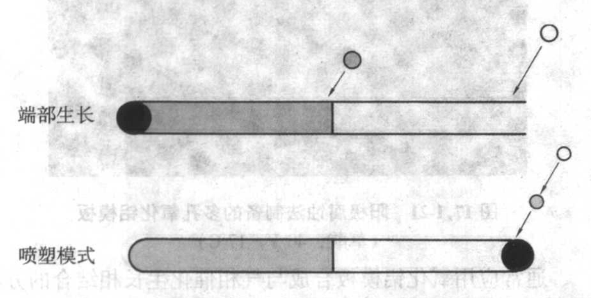


图 17.1-16　CVD 生长碳纳米管的两种可能的模式

图中黑点表示催化剂，阴影部分表示^{13}C 同位素，注意到先通入的^{13}C 同位素在两种模式下距离催化剂相对位置不同

文献中常提到的还有底部生长和顶部生长模式。底部生长模式，即金属催化剂颗粒附着在衬底上，碳纳米管的顶端封闭，且不含催化剂。碳源从碳纳米管与催化剂材料接界处提供（图 17.1-14 左）。顶部生长模式，即位于碳纳米管顶端的金属催化剂颗粒随着碳纳米管的生长而移动（图 17.1-14 右），被携带移动的催化剂颗粒用来提供碳纳米管生长所必需的碳源。严格来说，这两种模式不涉及本质的机理不同，它们都属于喷塑生长，区别只是催化剂在生长过程中是停留在衬底上或者是被顶在碳纳米管尖端上，这种区别仅仅由催化剂与衬底的附着力强弱而定。

^{13}C 同位素标记法的实验装置基本与普通 CVD 法类似（图 17.1-17），但是普通的乙烯气路由两路同位素乙烯取代，^{13}C 乙烯分子中的两个碳原子均为^{13}C 同位素，纯度为 99%原子比；^{12}C 乙烯即普通的商品乙烯气体，其中所含的^{13}C 原子的自然丰度为 1.1%原子比，可忽略不计。生长过程中，两种气体按照事先设计好的顺序依次通入 CVD 反应腔，这样生长出的碳纳米管阵列将由一端是^{12}C 同位素，另一端是^{13}C 同位素的"同位素结"碳纳米管构成。两种同位素成分在碳纳米管中的相对位置可以由微区拉曼谱仪明确地分辨出（其空间分辨率为 1 μm），考虑到 C—C 化学键与同位素质量无关，则碳纳米管中的声子振动频率仅仅由原子质量决定，对于^{12}C 和^{13}C 原子的质量差别，拉曼峰位的偏移约为 4%，是很容易分辨的。金属催化剂颗粒的位置由透射电子显微镜（TEM）和 X-射线能谱（EDX）分析得出。

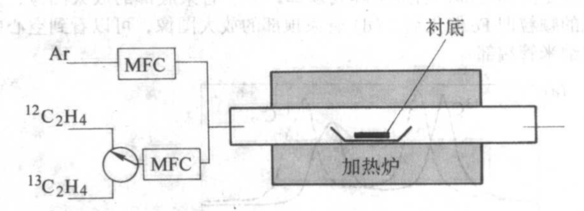


图 17.1-17　^{13}C 同位素标记 CVD 示意图

^{13}C 和^{12}C 乙烯源由切换开关控制，
MFC 为质量流量计，用于控制相应气体的流量

实验过程采用了两种同位素通气顺序：①先通 15 s ^{12}C 乙烯，再通 45 s ^{13}C 乙烯；②先通 15 s ^{13}C 乙烯，再通 45 s ^{12}C 乙烯。总的生长时间为 1 min，生长的 MWNT 阵列长度为 10 μm。由于生长速度随时间变缓，这样的时间安排刚好能够得到一半^{13}C、一半^{12}C 的碳纳米管阵列。为了辨别催化剂的位置，用原子力显微镜的钨针尖从阵列中拔出一部分 MWNT 管束，将其转移到 TEM 微栅上，在操作过程中，每束碳纳米管的顶端和底端相对位置都被仔细记录下来。TEM 和 EDX 分析表明，所有的管束中催化剂都仅存在于碳纳米管的底端（图 17.1-18）。对少量细小管束的 TEM 观察还表明，碳纳米管从底部到顶部是连续生长的，中间不存在断点，即管束中每根碳纳米管的长度都是 10 μm（这个结果确保对阵列的测量能够代表单根的碳纳米管）。

阵列的微区拉曼谱如图 17.1-19 所示，按照通气顺序 1 生长的 MWNT 阵列，其顶部的拉曼谱显示为纯^{12}C 成分，而底部显示为^{13}C 成分。由于已知催化剂存在于阵列底部，范等就证明了先长出来的碳纳米管部分距离催化剂比较远，而后生长出来的部分距离催化剂比较近，这是一个明确的喷塑生长图像（图 17.1-20）。按照通气顺序 2 生长的 MWNT 阵列，测量显示顶部的拉曼谱为纯^{13}C 成分，而底部显示为^{12}C 成分，得出同样的结论。



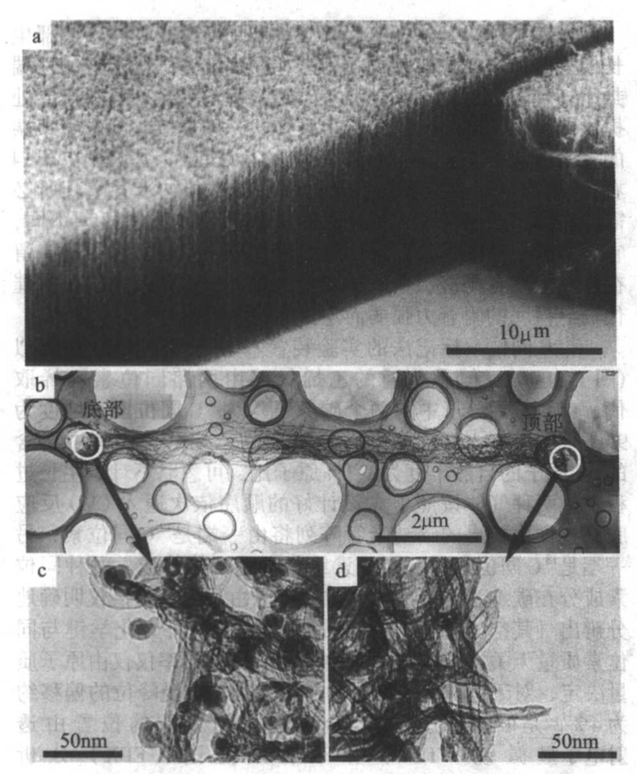


图 17.1-18　多孔硅衬底上生长的 MWNT 阵列

(a) 阵列的扫描电子显微镜图像；(b) 阵列中拔出的管束 TEM 像，左边是阵列底部，右边是阵列顶部；(c) 管束底部的放大图像，黑色的颗粒即 Fe 催化剂；(d) 管束顶部的放大图像，可以看到空心的碳纳米管端部

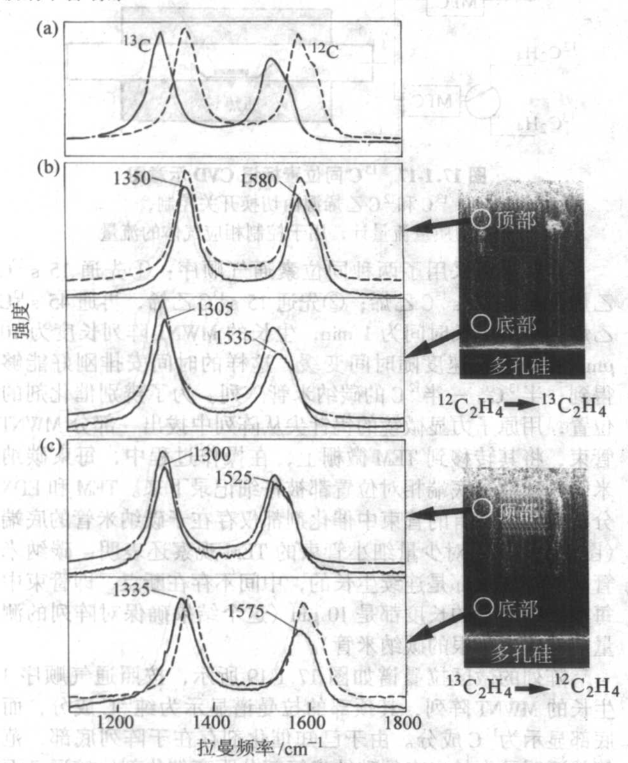


图 17.1-19　^{13}C 标记的 MWNT 阵列的微区拉曼谱

(a) 纯^{12}C（点线）和纯^{13}C（点划线）MWNT 阵列的参考拉曼谱；
(b) 先通^{12}C 乙烯后通^{13}C 乙烯生长的阵列及其微区拉曼谱；
(c) 先通^{13}C 乙烯后通^{12}C 乙烯生长的阵列及其微区拉曼谱；
左侧实线是在右侧小图所示的位置采集的微区拉曼谱
为了清晰起见，参考谱向上移动了一段位置

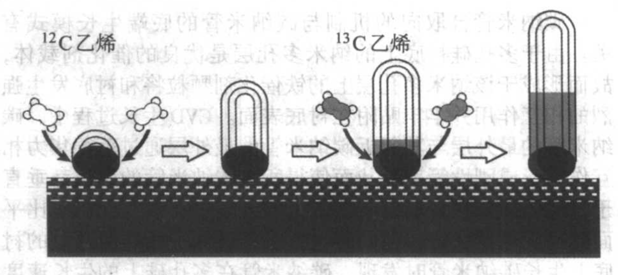


图 17.1-20　MWNT 的生长机理示意图

黑色椭圆表示附着在多孔硅衬底（白点区域）的 Fe 催化剂颗粒，阴影部分表示^{13}C 同位素。四个瞬间表示出^{12}C－^{13}C 同位素节碳纳米管的生长过程

注意到碳纳米管的顶部和底部能够清晰地分辨^{13}C 和^{12}C 同位素，而不是在全部范围内均匀地混合，可以得到更多关于生长的信息。MWNT 的顶部仅由先通入的同位素构成，说明在其后三倍长的生长时间内，既没有发生碳原子的直接沉积，也没有新的碳原子层从催化剂生长出来覆盖到已生长的碳纳米管内、外表面。换句话说，多壁碳纳米管的所有层数是同时从催化剂中生长出来的。这个结论排除了 CVD 生长中发生层流生长模式的可能，而证明了"帽"式生长(yarmulke) 的合理性。"帽"式生长模型认为多壁碳纳米管是在催化剂表面先形成所有的层数，然后同时生长出去，而不是先形成一层管壁，再在其外部或内部"敷设"更多的层。这种生长模式对于可控生长是有利的，因为控制因素的效果将只在希望控制的局部长度内表现出来，不会扩散到更远的部分，这使得通过可控 CVD 的方法自下而上地生长碳纳米管电学结构成为可能。

1.2.3　阳极氧化铝（AAO）模板合成碳纳米管阵列

多孔氧化铝模板通常是在硫酸或者草酸溶液里通过阳极腐蚀法来制备的。图 17.1-21 为在实验中所制备的典型的有序多孔氧化铝模板。这种模板由六角形的柱状纳米孔组成，孔的分布高度有序，孔径均匀，而且可以在较大范围内可调（5～300 nm），孔的深度一致并也可在较大范围内改变（几十纳米到几百微米）。利用这种有序孔结构特点的模板来限制碳纳米管的生长，有望实现碳纳米管的尺寸、取向和形状的可控。

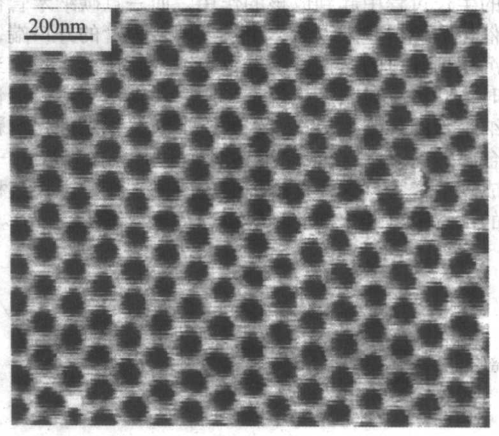


图 17.1-21　阳极腐蚀法制备的多孔氧化铝模板

（草酸，40 V，17℃）

通常应用氧化铝模板合成与气相催化生长相结合的方法来生长有序碳纳米管及其阵列。该方法的一般过程如图 17.1-22 所示，先用电化学沉积方法在模板的孔内引入金属（如 Fe、Co、Ni 及其合金）纳米颗粒催化剂，然后在 Ar 或 N_2 与碳氢气体（如甲烷、乙烯、乙炔等）混合气氛中，通过催化热解碳氢化合物来制备碳纳米管。



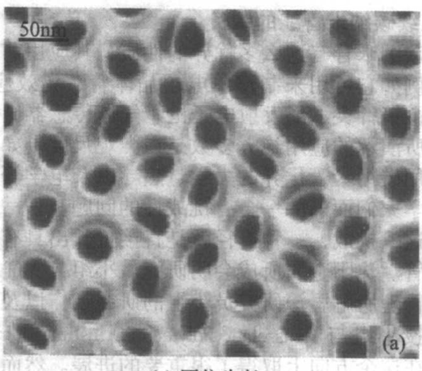


图 17.1-22　氧化铝模板法制备碳纳米管阵列示意图

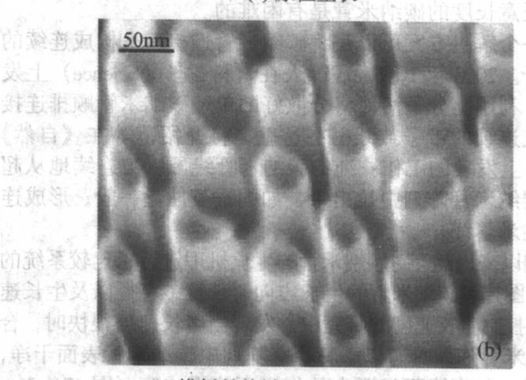
图 17.1-23 是利用这种方法制备的有代表性的碳纳米管阵列，该方法可以获得直径一致、呈有序排列的碳纳米管阵列。这种碳纳米管阵列特别适合于碳纳米管基本性质的研究和场发射方面的应用。所生长的碳纳米管是单分散的（即每个孔内只长一根碳纳米管）、开口的，因而特别适合于在碳纳米管内填充其他物质。

实验发现，碳纳米管的直径强烈依赖于模板孔的尺寸，由于模板孔的直径是可调的，因而可以通过改变模板孔的尺寸来调整所制得的碳纳米管的直径。图 17.1-24 为在三种孔径下制备的碳纳米管阵列。碳纳米管直径的可调为研究其性质（如场发射性质）与尺寸之间的相关性提供了便利。

在模板法合成碳纳米管的过程中，除了金属纳米颗粒的主催化作用外，模板的孔壁本身也对碳纳米管的生长起到辅助催化的作用，这使得生长的碳纳米管的形状依赖于孔的形状。氧化铝模板孔的形状除了直孔之外，还可以通过改变制备模板的条件，得到其他形状的孔。因此，如果选择不同孔形的模板，便可生长不同形状的碳纳米管，即实现了碳纳米管的形状可控。如图 17.1-25 所示，分别使用了 Y 形、锯齿形和结形孔的氧化铝模板，制备出了相应形状的碳纳米管。

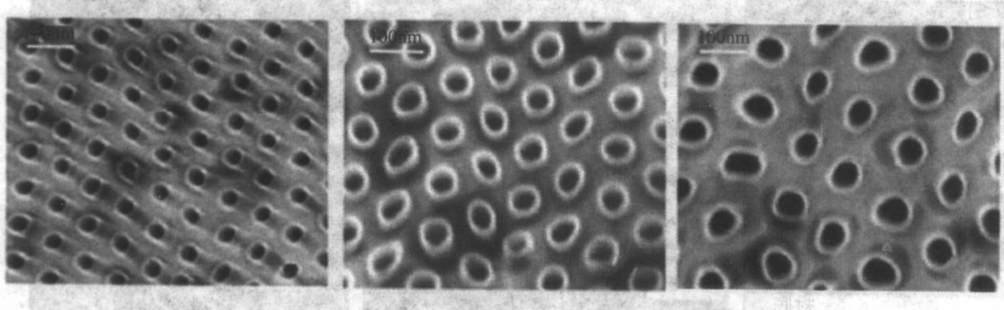


(a) 原位生长



(b) 模板基体被NaOH溶液部分腐蚀

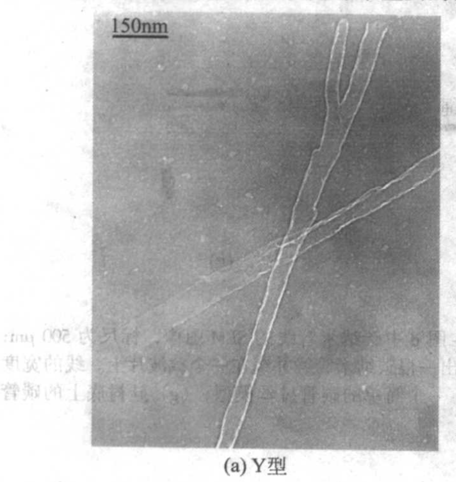
图 17.1-23　氧化铝模板法制备的有序碳纳米管阵列



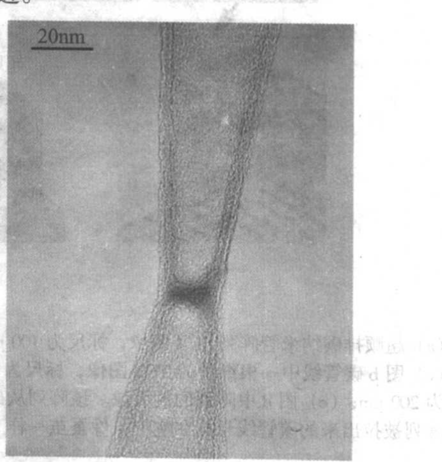
(a) 40nm　(b) 约55nm　(c) 约80nm

图 17.1-24　模板法制备的不同直径的碳纳米管阵列

由此可见，通过氧化铝模板合成方法，初步实现了对纳米管形状、尺寸和取向的可控，在合适的条件下，可以获得高度有序排列的碳纳米管阵列，这种碳纳米管阵列对研究不同直径的碳纳米管场发射性质是非常重要的。不过该方法也有一些不足的地方，如所制备的碳纳米管尺寸较大，难以获得单壁的碳纳米管；所制备的碳纳米管的石墨化程度不够高，这也限制了它的性能的发挥。这些问题的解决还有待于工艺的进一步改进。



(a) Y型　(b) 锯齿型



(c) 结型

图 17.1-25　模板法制备的不同形状的碳纳米管



1.2.4 连续碳纳米管线的制备

由于碳纳米管有这么多优异的性质，其应用前景是非常广阔的，例如它可用来制作单电子晶体管、场效应晶体管、原子力显微镜针尖、场发射电子枪、气体传感器、纳米模板等。目前所演示的应用绝大多数是在微观尺度。如何在宏观尺度下应用碳纳米管优异的力学、热导以及电学等性质，这是摆在科学家们面前的一个有挑战性的问题。

面对这一挑战，一种途径就是直接生长出具有宏观长度的碳纳米管。沈阳金属所成会明研究员小组与 MIT 的合作研究工作，物理所解思深研究员小组的研究工作以及清华大学吴德海教授小组与 Rensselaer Polytechnic Institute 的合作研究工作，都在这个方向上取得了很重要的进展。然而，想生长出具有任意长度的碳纳米管是有困难的。

另一个解决方案可以是将碳纳米管连接起来构成连续的线或绳子。2000 年 B. Vigolo 等人在《科学》（Science）上发表文章，利用高分子溶液将分散好的单壁碳纳米管顺排连接起来形成连续的带子或线。在这里，将介绍范等在《自然》（Nature）上发表的工作：纯的碳纳米管线可以被连续地从超顺排的碳纳米管阵列中拉出来，如同蚕茧抽丝一般，形成连续的碳纳米管线。

长期以来，范等对碳纳米管的生长机理进行了比较系统的研究，试图控制碳纳米管的生长方向、长度、直径以及生长速度等。在控制生长速度的研究中，发现当生长速度很快时，合成的碳纳米管阵列具有以下特点：阵列中碳纳米管表面干净，平行排列，在范德瓦尔斯力的作用下集聚成束（图 17.1-26a、c）。把这种阵列称之为“超顺排”的碳纳米管阵列。

当从一个几百微米高的超顺排碳纳米管阵列（图 17.1-26a）中拔出一束碳纳米管时，得到的不是一根阵列高度相同的碳纳米管束，而是一根连续的纯碳纳米管线（图 17.1-26d、g）。这种线通常呈现为非常薄的带子，由很多平行排列的几百纳米直径的细丝构成（图 17.1-26b）。这些细丝由通过范德瓦尔斯力结合在一起的碳纳米管组成（图 17.1-26c）。线的宽度取决于其中的细丝数目。从原理上讲，线的宽度可以由用来拉丝的工具的端部尺寸决定。端部越尖，拉出的线越细。图 17.1-26d 显示的是从一个 100 μm 高的碳纳米管阵列中拉出一根 30 cm 长 200 μm 宽的线。从图 17.1-26e 中可以估算出，1 cm^2 的这种高度的阵列大约可以变成 10 cm 长的这种宽度的线。

并不是所有的阵列都可以用来拉出线，只有超顺排碳纳米管阵列才可以拉出线来。正是这种“超顺排”碳管之间的范德瓦尔斯力才使得碳管能够连接起来形成线。基于以上分析，范等为拉线过程建了一个简单的模型（图 17.1-26f）。碳纳米管在范德瓦尔斯力的作用下头尾相接构成连续的长线。在这个过程中，“超顺排”碳纳米管阵列的作用如同一个蚕茧（图 17.1-26e、g）。实验数据表明，尽管范德瓦尔斯力是一个弱的相互作用，它仍能使碳纳米管线连续地拉出来。例如，拉出一根 200 μm 宽的线需要 0.1 mN 的力，而要拉断这根线则需要 0.5 mN 的力（这些力与线的宽度有关，线越宽所需的力越大）。在后面我们将会看到，尽管这些力相对来讲还是比较弱的，但经过适当的热处理，碳纳米管线的强度会得到明显的增强。

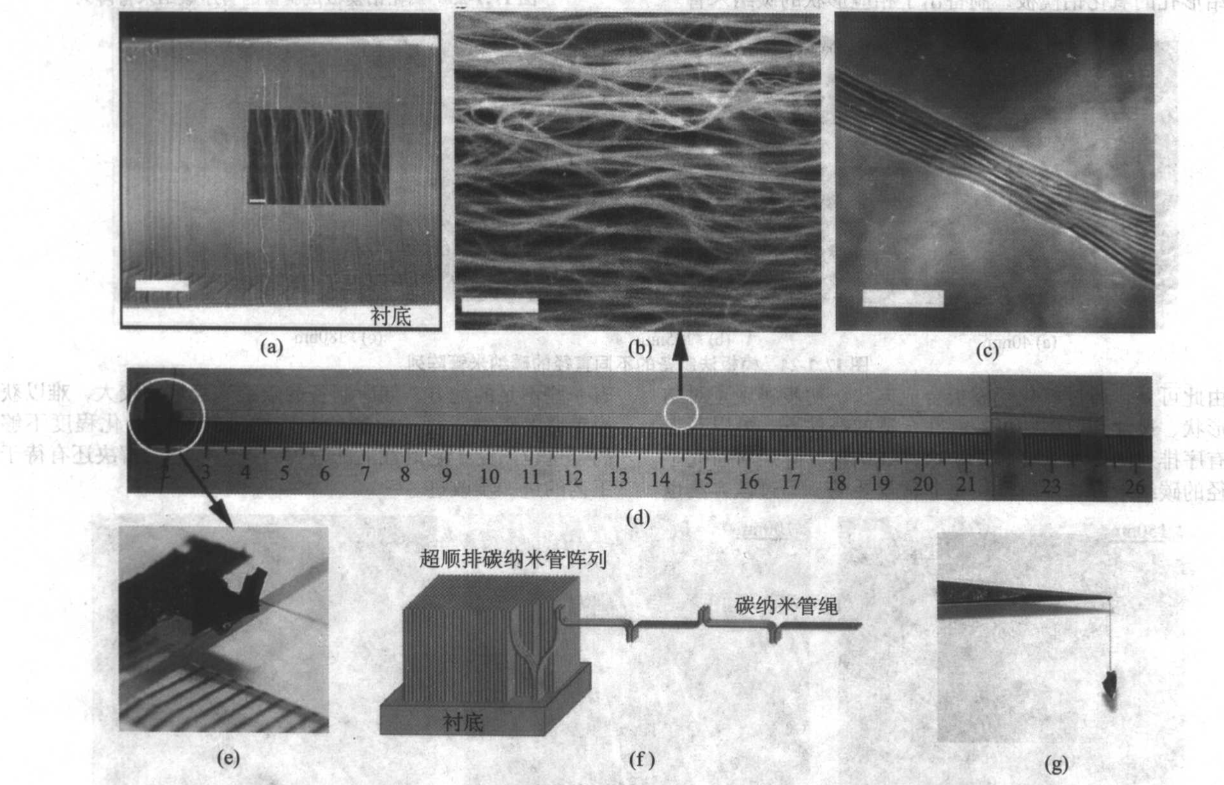


图 17.1-26　碳纳米管线

(a) 超顺排碳纳米管阵列 SEM 图像，标尺为 100 μm；插图为放大像，标尺为 200 nm；(b) 图 d 中碳纳米管线的 SEM 图像，标尺为 500 μm；(c) 图 b 碳管线中一根细丝的 TEM 图像，标尺为 100 nm；(d) 从一个碳管阵列中连续地拉出一根碳纳米管线并绕在一个载波片上，线的宽度为 200 μm；(e) 图 d 中阵列的放大像。该阵列从硅基底上剥离下来并粘在一个胶带上；(f) 一个简单的碳管拉丝模型；(g) 硅衬底上的碳管阵列被拉出来的碳管线悬挂在空中，像蚕茧一样



在此基础上，范等利用现有的技术发展出拉制碳纳米管线的工艺和装置。图 17.1-27 演示了用超声电机连续地从碳管阵列中拉出碳纳米管线。

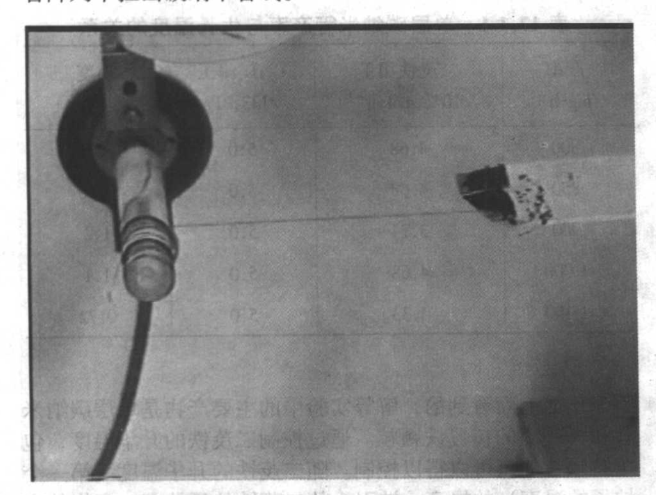


图 17.1-27　超声马达驱动下从碳纳米管阵列中连续抽出碳纳米管线

2 单壁、双壁纳米碳管的可控制合成

2.1　单壁纳米碳管的可控制合成

2.1.1　纯净的单层纳米碳管的制备

制备单层碳纳米管的方法除了激光烧蚀法和电弧放电法之外，通过在纳米级金属颗粒上热解含碳化合物分子如 CO、CH_4 或 C_2H_4 等的化学气相沉积法（CVD），也可以制取单层碳纳米管。在过去几年里，人们发展了浮动催化 CVD 法（即碳纳米管在流动的反应气氛中生长）来制取单层碳纳米管，作为一种可以连续制取的工艺，浮动催化法可以更容易地实现批量制取单层碳纳米管。Cheng at al. 首先采用此方法在 1 200℃下通过热解苯-二茂铁-噻吩混合物大量制取了单层碳纳米管。随后 Rao et al.，Nikolaev et al. 和 Bladh et al. 采用类似的工艺，在 800 ~ 1 200℃的反应温度范围内，通过热解其他的含碳气体（C_2H_2，CO 及 CH_4）制取了单层碳纳米管。在这些研究中，CO 被认为是一种较好的碳源，因为采用它作碳源制取得到的单层碳纳米管比较干净，有较少非晶碳覆盖。相反，采用其他的碳氢化合物如 C_2H_2、C_6H_6 制取的单层碳纳米管的表面常覆盖较多的非晶碳，因为这些碳氢化合物容易在反应温度下快速自热解（非催化热解）。表面非晶碳覆盖给单层碳纳米管的后处理和应用带来困难。然而，由于在给定的反应温度和压力下，CO 的分解反应要比碳氢化合物的分解速度慢得多，制取单层碳纳米管一般要采用较大流量的CO(1 000 ~ 2 000 cm^3/s)，即碳的转化率较低。

还有报道认为利用碳氢化合物如 C_6H_6、C_2H_2 等很难制取较为纯净的单层碳纳米管。这意味着这种制取单层碳纳米管的工艺需要进一步改进。因为碳氢化合物是更为常用的含碳气体，采用它们作为制取单层碳纳米管的碳源更易于实现单层碳纳米管的大批量制取。

谢等采用 C_2H_2 作为碳源，通过仔细地控制不同的实验参数，制取了较为纯净的单层纳米碳管（没有非晶碳覆盖）。在实验研究中我们发现单层碳纳米管的生长温度可以控制在较宽的范围内（750 ~ 1 200℃），还发现碳源的偏压对单层碳纳米管的合成具有很大的影响。这些研究结果对浮动催化工艺下采用其他碳氢化合物作为碳源制取单层碳纳米管具有一定的参考价值。

如图 17.1-28 所示，实验装置由两个电阻炉组成。实验中所用的反应器为约 30 mm 内径的石英管。作为催化剂的二茂铁（dicyclopentadienyl iron）首先在第一个炉子中升华，其升华温度控制在 60 ~ 90℃。升华后的二茂铁由氩气（1 200 cm^3/s）和作为碳源的乙炔（3 ~ 10 cm^3/s）的混合气体带入到第二个炉子中反应生长单层碳纳米管。单层碳纳米管的生长温度（第二个炉子的温度）控制在 750 ~ 1 200℃。石英管反应器中的压力维持在约一个大气压。在石英管的后端装有水

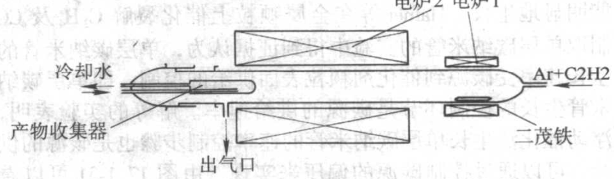
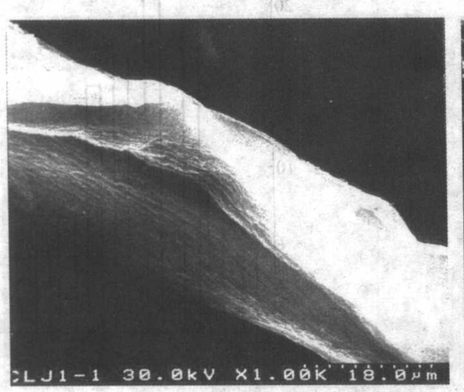


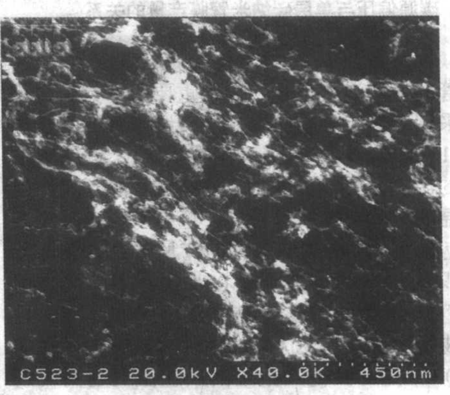
图 17.1-28　浮动催化 CVD 实验装置

冷收集器，生成的单层碳纳米管被气流带到反应器的后端并附着在水冷收集器上。发现在这种情况下大多数单层碳纳米管在收集器上形成薄膜，而只有少量的产物附着在石英管壁上。

制取的样品呈薄膜状，很容易从收集器上用镊子扯下来。图 17.1-29 a 是一块小片的低倍 SEM 照片，图 17.1-29 b 是其局部放大相。SEM 观察表明制取的样品薄膜中主要含有相互缠绕的直径较小的纤维和一些小的颗粒。HRTEM（图 17.1-30）观察表明这些直径较小的纤维是单层碳纳米管束或单根的单层碳纳米管，而这些颗粒主要是一些表面包覆几层碳层的铁颗粒，少数颗粒是纯碳颗粒。实验表明，在原始薄膜的中间，因为这些颗粒物分散在碳纳米管产物之间，单层碳纳米管不易形成束（如图 17.1-30 所示），而在扯开的薄膜的边缘，因为没有了颗粒的支持，单层碳纳米管往往形成根数较多的束。特别值得注意的是在单层碳纳米管或颗粒上没有非晶碳附着，从后面的分析可以知道，这与精心地控制了乙炔碳源的分压有关，即控制较低的碳源分压，这样没有多余的自热解碳（非晶碳的主要来源）沉积在产物上。



(a) 单层碳纳米管样品模的SEM照片



(b) a中的局部放大相

图 17.1-29

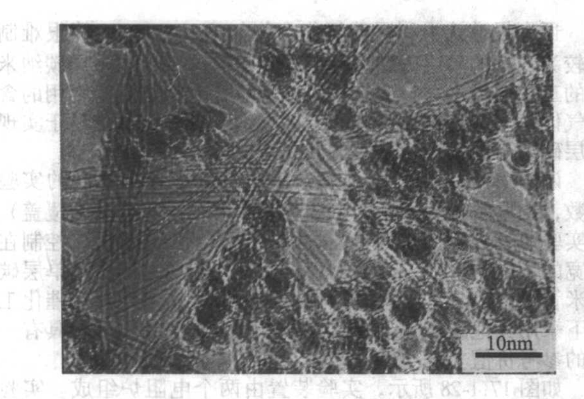


图 17.1-30 单层碳纳米管的 HRTEM 照片

C_2H_2 的偏压对单层碳纳米管的生长有着重要的影响。图 17.1-31 显示了碳源偏压对单层碳纳米管产量的关系。当碳源的偏压高于 12 133.3 Pa 时，在收集器表面几乎没有单层碳纳米管沉积。单层碳纳米管只有在较低的碳源偏压下才能明显地生长。Hafner 等在金属颗粒上催化裂解 C_2H_4 及 CO 制取单层碳纳米管的实验中得到证据认为，单层碳纳米管的生长速率受碳源到催化剂颗粒表面供给的控制，即单层碳纳米管生长的控制环节是碳源的供给速率。解等的实验表明，浮动催化法生长单层碳纳米管的速率控制步骤也是碳源的供给，可以通过控制碳源的偏压来实现。由图 17.1-31 可以看到，在碳源的偏压小于 5.013 3.3 Pa 时，单层碳纳米管的产量随碳源偏压的增加而加大，而当碳源的偏压超过 5.0 133.3 Pa 后，可能由于产生过多的自热解碳，使催化剂颗粒容易失去活性（多余的热解碳包覆催化剂颗粒），单层碳纳米管的产量开始降低。

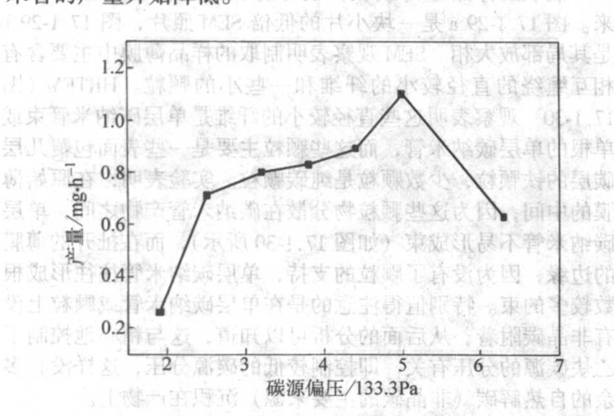


图 17.1-31 碳源偏压与单层碳纳米管膜产量的关系

单层碳纳米管的生长温度也是一个很重要的参数。文献报道浮动催化法采用碳氢化合物制取单层碳纳米管的生长温度一般在 1 100～1 200℃。而采用乙炔作为碳源，单层碳纳米管可以在较宽的温度范围（750～1 200℃）内被合成。当然，不同的反应温度对单层碳纳米管的产量是有影响的。表 17.1-1 显示了反应温度对单层碳纳米管的产量关系。在低于 800℃的温度下，只有少量的产物附着在收集器上。而当反应温度高于 1 100℃，得到的主要产物是灰色的非晶碳，且不能以膜的形式被撕下来。比较优化的生长单层碳纳米管的温度是 900～1 000℃，这与其他人报道的反应温度越高（到 1 200℃），单层碳纳米管的产量越大不同。那么为什么在更高的温度下没有得到更高的单层碳纳米管产量呢？分析认为在较高的温度下，由于 C_2H_2 自热解速度加快，从而改变了碳源到催化剂颗粒的供给速度。因此产生较多的非晶碳，而生成较少的单层碳纳米管。

表 17.1-1 单层碳纳米管产率与生长温度的关系

产率 /mg·h⁻¹	二茂铁用量 /10⁻⁵ mol·h⁻¹	C_2H_2 偏压 /133.3Pa	温度 /℃
800	4.68	5.0	0.16
850	4.68	5.0	0.36
900	3.74	5.0	1.2
1 000	4.68	5.0	1.1
1 100	4.33	5.0	0.72

正如上面看到的，解等实验中的主要产物是单层碳纳米管和一些小的包覆铁颗粒。通过控制二茂铁的升华温度，包覆铁颗粒的量可以得以控制。随二茂铁的升华温度（第一个炉子的温度）的提高，被引入的二茂铁的量越多，产物的产量越大（如表 17.1-2 所示），当然，增加的产量主要是由于包覆铁颗粒的量大大增加了。而在较低的二茂铁升华温度下，可以制取较纯净的单层碳纳米管薄膜。

表 17.1-2 单层碳纳米管产率与二茂铁用量的关系

产率 /mg·h	二茂铁用量 /10⁻⁵ mol·h⁻¹	生长温度 /℃	C_2H_2 偏压 /133.3 Pa
11.29	900	6.3	4.4
8.55	900	6.3	3.0
5.91	900	6.3	1.52
3.74	900	6.3	1.2

从 HRTEM 照片测得的单层碳纳米管的直径分布如图 17.1-32 所示，平均直径为 1.1 nm，没有观察到直径大于 2 nm的单层碳纳米管。然而，直径为 0.7 nm（相当于 C_{60} 分子的直径）的单层碳纳米管偶尔能够被测到。

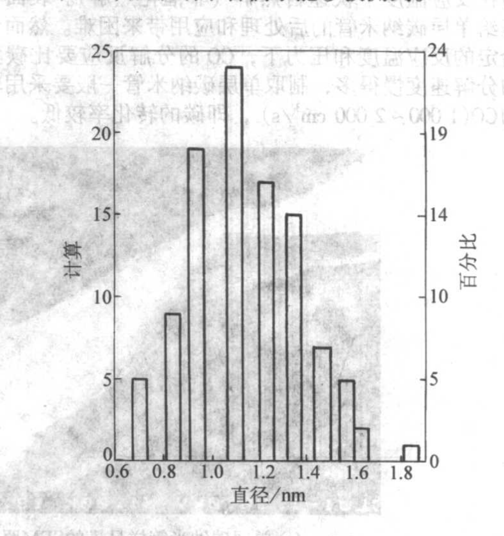


图 17.1-32 由 HRTEM 照片测定的管径分布



微区 Raman 散射常被用来鉴定单层碳纳米管。图 17.1-33 是一制取的样品膜的微区 Raman 谱，采用的激光波长为 514.5 nm。Raman 谱显示了两组单层碳纳米管的特征峰，表明制取的产物是单层碳纳米管。插图中是位于低频区的第一组峰包括 137 cm^{-1}、166 cm^{-1}、187 cm^{-1}、223 cm^{-1}、266 cm^{-1}，是单层碳纳米管的径向呼吸模，其频移与单层碳纳米管的直径有关，具有如下的关系

$$\omega = 223.75/d$$

这里 ω 是呼吸模的频移，而 d 是单层碳纳米管的直径。根据上面的关系，实验所制取的单层碳纳米管的管径范围在 0.84 nm（266 cm^{-1}）~1.63 nm（137 cm^{-1}），这与 HRTEM 观察相符。第二组特征峰位于 1 573 cm^{-1} 和 1 594 cm^{-1} 的切向伸缩模，即相当于石墨 G 模，但由于单层碳纳米管的小尺寸效应而发生了峰的分裂。位于 1 344 cm^{-1} 处的 D 峰强度较低，表明样品中非晶碳的量是很少的，这也是与 HRTEM 观察相符合的。

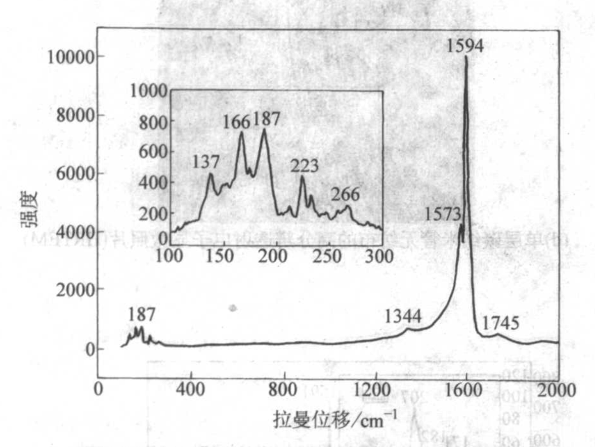


图 17.1-33 典型的单层碳纳米管的 Raman 光谱

2.1.2 大面积单层碳纳米管无纺布的合成

碳纳米管是目前所能制备的最细的纤维材料，它具有较高的长度直径比，因此具有纤维材料的可纺性。单层碳纳米管是仅由一层石墨层组成的无缝柱状结构，理论预测单层碳纳米管具有极高的弹性模量，可以达到石墨层片的模量值（约 1 000 GPa）。理论研究还表明单层碳纳米管在轴向可以承受很高的应变，其断裂强度应该是很高的。碳纳米管壁上碳原子六角网格中 C－C 原子之间短而强的 sp^2 键及碳纳米管的闭合结构使得其具有极高的强度，约为钢的 100 倍。而碳纳米管的密度只有钢的 1/6。碳纳米管还具有良好的柔韧性，受到外力时弯曲而不断裂。由此可见，碳纳米管是一种十分理想的由单一元素组成的一维材料，可用来制造强度高、稳定性好的轻型或复合材料。在本节中，将主要对制备大面积高强度的单层碳纳米管无纺布进行研究。

在过去几年里，人们发展了浮动催化 CVD 法（即碳纳米管在流动的反应气氛中生长）来制取单层碳纳米管，作为一种可以连续制取的工艺，浮动催化法可以更容易地实现批量制取单层碳纳米管。在本章中，将介绍采用改进优化的浮动催化法工艺，制取宏观大面积的单层碳纳米管无纺布。无纺布在直接测量单层碳纳米管的物性和力学增强复合材料中有着很大的应用前景。

如图 17.1-28 所示，实验装置由两个电阻炉组成。实验中所用的反应器是由内径约为 35 mm 的石英外管，内部插入一个直径为 10 mm 的内管组成。催化剂是由二茂铁（dicyclopentadienyl iron）和硫粉均匀混合放在第一个炉子中升华，其升华温度控制在 85~95℃。升华后的催化剂由氩气（1 500 sccm）和作为碳源的乙炔（1~3 sccm）的混合气体带入到第二个炉子中反应生长单层碳纳米管。单层碳纳米管的生长温度（第二个炉子的温度）控制在 1 100℃。石英管反应器中的压力维持在约 1 MPa。在高温区生成的单层碳纳米管在石英外管管壁上形成薄膜状产物。

利用空气氧化和强酸处理的方法对原始的膜状单层碳纳米管进行纯化。首先把原始样品放入电炉中，温度控制在 400~500℃，并通入氩气进行保护，氧化约 48 h，目的是除去样品中的无定性碳和包覆在催化剂颗粒表面的碳层，然后把氧化后的样品放入浓盐酸中浸泡，可以除去催化剂颗粒。最后用去离子水冲洗样品，直到中性。

然后采用场发射扫描电子显微镜（FESEM，S-5200），高分辨透射电子显微镜（HRTEM）以及微区 Raman 谱仪（JY－T64000）来检测所制备的样品。

图 17.1-34 是实验中制备出的单层碳纳米管无纺布的光学照片，表明这种无纺布的面积可以达到 40 cm^2。并且这种大面积的样品可以被很容易地进行操作，为直接测量单层碳纳米管的物性提供方便，也为碳纳米管大面积应用开辟道路。

图 17.1-35 a 是原始单层碳纳米管无纺布的 SEM 照片。从图中观察表明制取的样品薄膜中主要含有许多相互缠绕的碳纳米管束和一些小的颗粒。HRTEM（图 17.1-35 d）观察表明这些大部分是单层碳纳米管束，当中有少量双层碳纳米管。而这些颗粒主要是一些表面包覆几层碳层的铁颗粒，少数颗粒是纯碳颗粒。图 17.1-35 b 是经过纯化后的单层碳纳米管无纺布的 SEM 照片，从图中可以看到样品中几乎所有的催化剂颗粒都被除去，并且无纺布的外形没有被破坏。能量散射 X 射线谱（EDX）无法探测到 Fe 元素的存在。这说明所采用的空气氧化和强酸处理是一种非常有效的纯化方法。

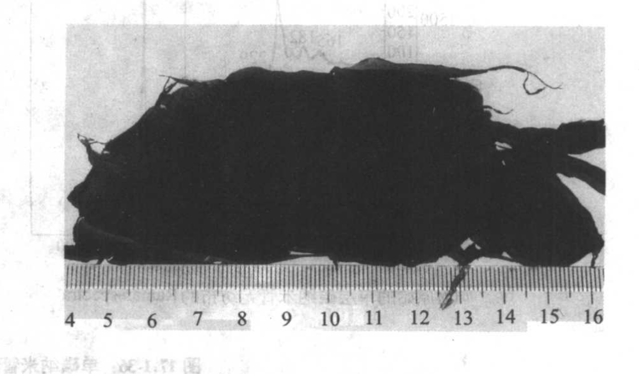
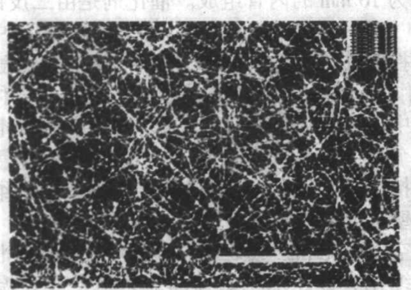
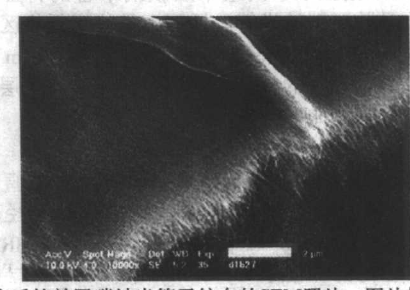
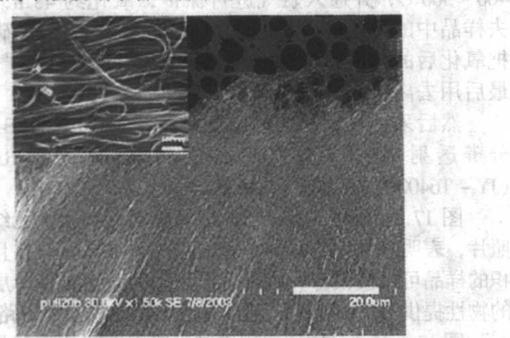


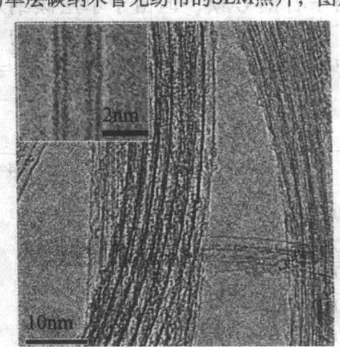
图 17.1-34 单层碳纳米管无纺布的光学照片

利用微区 Raman 谱仪对原始和纯化后的单层碳纳米管无纺布进行表征（图 17.1-36）。可见，纯化后样品的 D 峰与 G 峰的比值大大地减少，说明纯化后的无纺布中杂质明显减少。图 17.1-36b 中的内插图是单层碳纳米管的呼吸模（RBM）。利用单层碳纳米管管径与 Raman 频率的关系［$\omega_{RBM} = 224/d$（nm）］，可以得到无纺布中的单层碳纳米管管径分布在 1~2 nm 范围内。


(a)原始的单层碳纳米管无纺布的SEM照片，图片标尺为1 μm

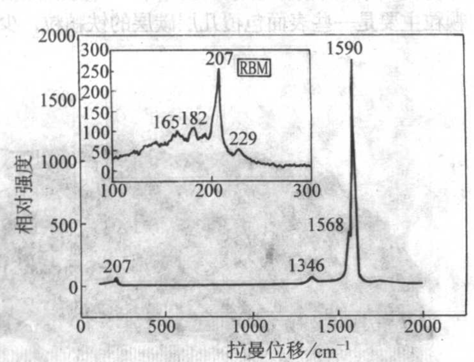

(b)经过纯化后的单层碳纳米管无纺布的SEM照片，图片标尺为2 μm


(c)受力拉伸后的断口的SEM图。其中内插图是其高位SEM照片

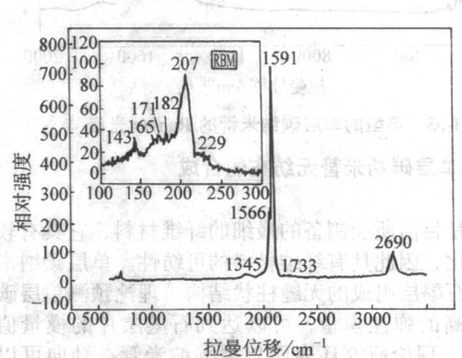


(d)单层碳纳米管无纺布的高分辨透射电子显微照片(HRTEM)

图 17.1-35



(a)原始的单层碳纳米管无纺布的Raman spectra



(b)经过纯化后的单层碳纳米管无纺布的Raman spectra

图 17.1-36 单碳纳米管无纺布的 Raman 光谱图
内插图是单层碳纳米管的呼吸模（RBM）

2.1.3 单壁碳纳米管无序网络结构的制备

实验发现通过缩减连接石英管的内径，可以大幅降低碳纳米管的产量。如果对此进一步降低，是否会产生单一离散的碳纳米管呢？接下来的实验证实了上述设想的可行性。改进了碳纳米管生长装置（图 17.1-37），在硅片上收集了碳纳米管的样品，收集位置位于图 17.1-37 中石英管的 B－C 区。图 17.1-38 显示出了硅片上所收集样品的典型的 FE－SEM 照片。可以看到，大量线状结构从白色的颗粒位置伸展出来，相互交叉，并形成了一连续的无规网络。下面的 HTEM 鉴定揭示了这些线状结构的碳纳米管样品，而白色颗粒状物质为铁的催化剂颗粒。在硅片上沉积的碳纳米管经 SEM 跟踪扫描显示，其长度一般为几到几十微米，已经观察到的最长碳管可以达到 50 μm 左右。

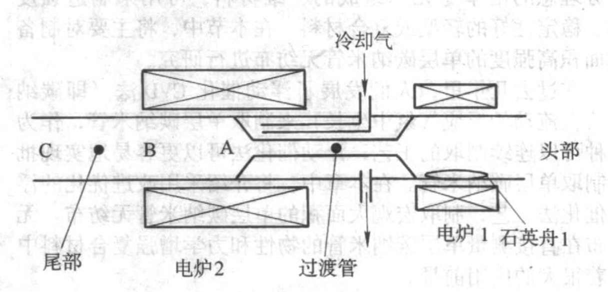
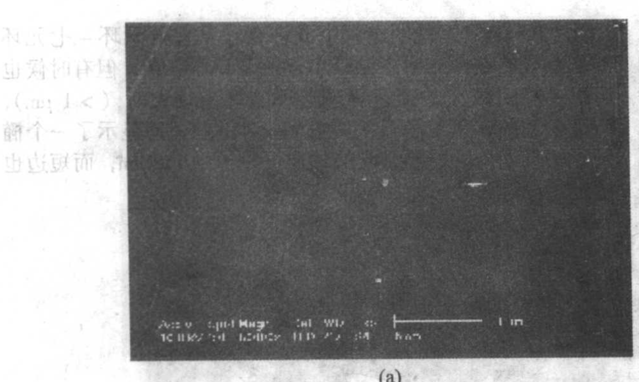


图 17.1-37 浮动催化 CVD 法制备碳管的实验装置示意图


(a)

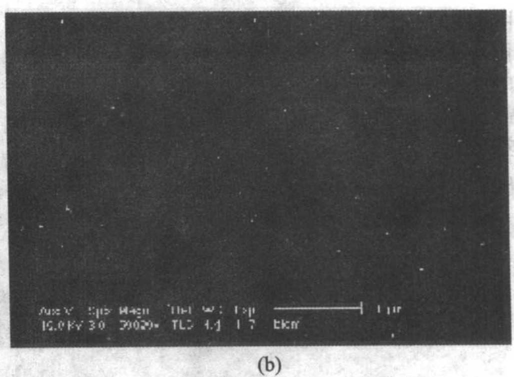
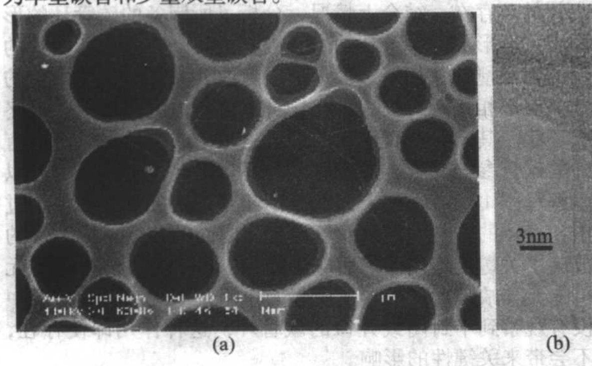

(b)

图 17.1-38 在硅片上沉积的典型的无规单壁碳管网络

将碳管直接沉积到透射电镜的铜微栅上，进行 TEM 分析(图 17.1-39)。图 17.1-39a 显示出了碳管沉积后微栅的 SEM 图。可以看到，类似于在硅片上的情况，细长的碳管互相交叉，在微栅上呈现网格状，并横跨在微孔两边，因为长径比大，有的碳管在孔的位置松弛下来。HRTEM 鉴定的结果表明，它们主要为单壁碳管和少量双壁碳管。



(a) (b)

图 17.1-39 同步沉积碳管后微栅样品的 (a) SEM 图及 (b) HRTEM 鉴定结果

为了判断碳纳米管在硅片上的存在状态，用 TM－AFM 对其进行了高度测量，并以此计算的 91 根碳纳米管的直径分布如图 17.1-40 所示。可以看到，直径分布 90%以上集中在 1.0～3.0 nm，除去接近 4.0 nm 左右的几根碳管外，与 HRTEM 测试的结果相类似。因此，我们认为沉积到硅片上的碳纳米管主要应以单根或离散的形式存在，虽然我们并不能排除小的碳管束的存在。

上述结论很有意义，并值得讨论其缘由，因为单壁碳管主要以束的形式存在于样品中。碳管形成束可以通过以下途径：①若干根碳管从同一催化剂颗粒长出；②虽然每个催化剂颗粒只生长一根碳管，但在生长过程中或之后在范德华力的作用下聚集成束。第一种情况在以前的章节已经被排除；对于第二种情况，我们认为其必须在碳管大量生长的情况下才能发生。

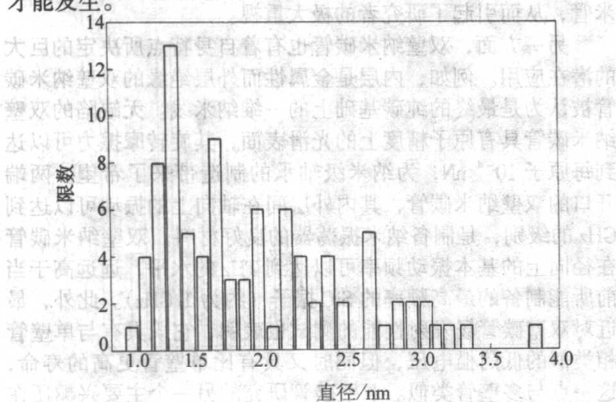


图 17.1-40 TM－AFM 测得的硅片上碳纳米管的直径分布

在上述的实验条件下，前面已经谈到，由于连接管内径的减小对催化剂数量的控制，导致生成的碳管数量极少，另外由于碳管生长室结构的特殊性（见图 17.1-37），漂浮在混合气体中的碳管并不容易互相靠近，其后在气体的带动下进入收集区沉积到硅片上。为了验证上述结论，还计算了混合气体的雷诺数，$Re=\rho vd/\gamma$，其中 ρ 是气体密度，约为 0.35 kg/m^3；v 是气流流速，根据典型的制备条件得到的流速为 0.2～1.6 m/s，d 是石英管的管径，为 0.04 m；γ 是混合气体的黏度，取 0.06 mPa·s。根据以上数据估算得到的雷诺数为 $Re=50～400$，因此，可以认为混合气体进入反应区经过短暂的湍流状态后，很快便以稳流的形式存在，因此存在其中的碳管并不容易聚集而直到出口端沉积下来。

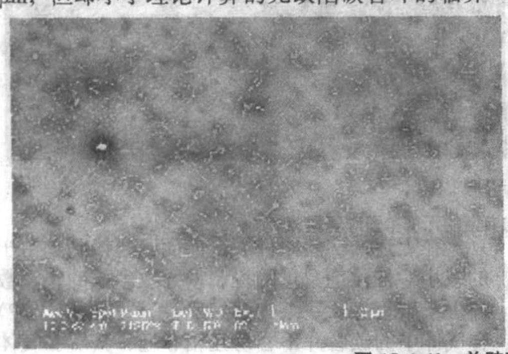
众所周知，单壁碳管因其优良的电学性能成为未来电子器件材料的有力竞争者之一。但要形成实用的功能化电子器件，不但需要制备特定结构的单壁碳管，而且必须将其组装成各种结构的器件。当前，主要有两种方案：①将制备的单壁碳管样品经纯化、打散后，分布于基底上，然后在上面以光刻等方法制备电极。这是一种传统方法，但是可能对碳管造成破坏。②直接在基底表面上生长，它需要预先形成催化剂，并经过高温处理。好处是可以控制碳管的位置，与此相比，解等制备的单壁碳管网络具有自身的特点和优点。首先，该技术为碳纳米管可能的电子应用提供了一个简单、大量地制备单根或离散单壁碳管的方法；其次，它可以在基底上方便地形成单壁碳管的无规网络结构，碳管的制备和成型同步完成，避免了预先在基底上制备催化剂的繁琐，并且这种网络的密度可以在大范围内随意调整。实际上，可以通过选择基底的位置（B－C）及沉积时间实现这种调整。例如，经过 15 min 的沉积，硅片上的碳管密度可以连续地从在 B 点的几根/μm 变化到在出口位置（C）的几乎为零。最后，采用这种方法，基底并不需要放置在高温区，避免了温度过高对碳管网络和基底的影响。通常情况下，根据沉积位置的不同，基底只需要经受 50（C 位置）～300℃（B 位置）。但是，以此制备的单壁碳纳米管网络也有其缺点，主要是难以控制碳纳米管的沉积位置以及在其中掺杂有双壁碳管等。这种主要由单壁碳管组成的无规网络可望用于电子敏感器件、隔膜、生物仿生系统等。

2.1.4 环状单壁碳纳米管的制备

碳纳米管可以形成环状，这些环状的碳纳米管具有有趣的性质，可望应用于电磁器件，引起了许多人的研究兴趣。近来，许多小组报道了碳纳米管环的发现，这些碳纳米管环既可以在样品的制备过程中出现，也可以通过后处理的方式获得；既有单壁碳纳米管，又有多壁和双壁碳纳米管。

解等在制备单壁碳纳米管的过程中也发现了大量的碳纳米管环状物。图 17.1-41 为沉积在硅片上的样品的 SEM 照片。可以看到，大量的碳纳米管的环状物夹杂在碳纳米管中间，粗略估计约占总管数的 30%～50%，这也是迄今在碳管

的原始样品中发现的最大比例的碳纳米管环，而以前在样品中的碳管环比例一般不超过10%。这些碳纳米管环的直径大多数位于100~300 nm的范围内，总体上较以前出现的环为小。在所制备的碳管环中，存在着大量的直径在0.1 μm左右的环，这样的尺度虽然大于热力学稳定所需要的最小环的直径0.03 μm，但却小于理论计算的无缺陷碳管环的临界尺寸0.15 μm，这说明碳管中或许存在某些五元环－七元环缺陷。虽然在样品中主要以小直径碳管环存在，但有时候也可以观察到极大的碳管环，当环的直径较大时（>1 μm），碳纳米环基本呈现椭圆状。图17.1-41b中，即显示了一个椭圆形的碳纳米管的环，它的长边可以达到1.8 μm，而短边也超过1 μm。



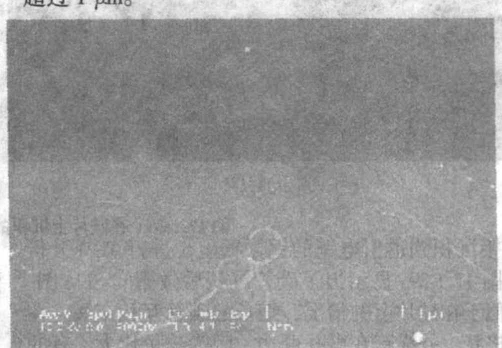


图17.1-41　单壁碳纳米管环的SEM

解等进一步用AFM表征了碳纳米管环，由AFM测量的碳管环的高度在1~5 nm之间，等于或略大于单根单壁碳管的直径，这说明碳管环可以由单根或碳管束的形式存在。在图17.1-42中，显示出了一个完整椭圆形碳纳米管环的AFM图，其长边达到1.7 μm，而短边约为1.4 μm。碳管环的一个关键问题是它到底是一个完全封闭的“toroid”，还是一个经缠绕而形成的”coil”，依然存在很大的争议。Dai等对他们制备的样品鉴定后认为碳管环是由一根碳管在催化剂的帮助下，经首尾连接而成为封闭的环。但解等的AFM图清晰地显示出了从环中伸出的一个尖端（头部或尾端）。AFM高度测量也显示，沿着整个圆周的高度相差不大（相差最大0.5 nm），结合它们的形貌特征，可以认定该环由单根碳管经过弯曲环绕三圈而成。因此，解等制备的碳管环并不是一个封闭的“toroid”，而是一个“coil”。另外，并没有观察到环的直径和它们的厚度之间有任何依赖关系，说明初始形成的环并不一定向着它们的能量的最稳定状态转化。

那么，这种“coil”的环是怎么形成的呢？最简单的模型是环在自身的基础上经弯曲形成的。理论计算表明，大于一定直径的碳纳米管环在能量上是稳定的，其因为曲率增大而增加的额外应变能可以由管与管之间因为接触而形成的范德华力抵消。另一方面，观察到的碳管环的直径通常远大于能量稳定所需要的临界尺寸也说明，这些环的形成应当由动力学控制。概根据上述的实验条件，分析认为其活化能可以由气体因从小的连接管而进入大的反应区所导致的剧烈的搅拌提供，因为当采用等管径的反应室时，从来没有发现有碳纳米管的环存在。结合上情况，分析了所制备的碳管环的形成原因，即形成的单壁碳纳米管极其柔软，在上面所提到的气流的剧烈搅拌作用下，容易形成弯曲，并导致碳纳米管的头部和尾部相接触；其后，在自身范德华力的作用下，最终形成环状。其间，在碳管环的形成过程中或之后，也可能有另外的碳管参与其中，形成复杂的环。因此，上述原因可以用以解释图17.1-41b中下面的三个相互连接的环。在整个过程中，气体的剧烈搅拌以及管与管间之间的范德华力对环的形成起了关键的作用。最后应当提到，虽然并不能排除五元环－七元环缺陷对环的形成所起的作用，但因为实验结果中并没有观察到半封闭或开口的碳管环，这种作用即使存在，也不会带来关键性的影响。

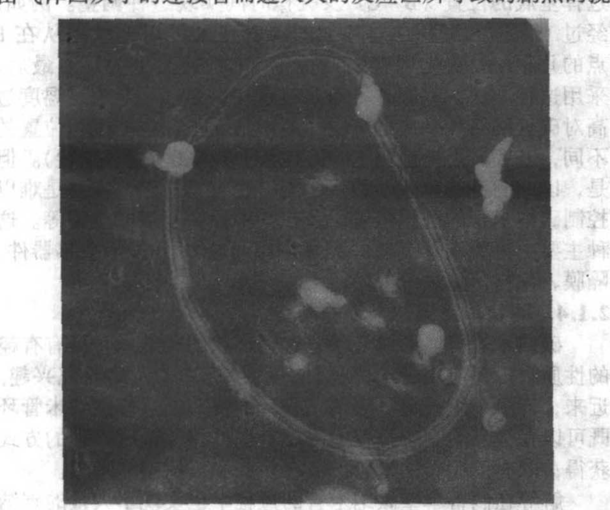


图17.1-42　单壁碳纳米管环的AFM
（图中标尺为500 nm）

2.2　双壁碳纳米管的浮动催化法制备

单壁纳米碳管和多壁纳米碳管共同组成了碳管研究的两种基本类型。实际上，对碳管的研究始于多壁纳米碳管。但是，当单壁纳米碳管被发现后，人们立即将纳米碳管的研究热点集中到单壁纳米碳管上来，这主要因为：一是制备的多壁纳米碳管的层数分布离散，难以进行定量研究；二是管壁中层与层之间存在着复杂的作用力，影响了对其性质的标定，当前对管壁层与层间作用力的最大的共识在于这种作用力并不极大地改变各层自身所具有的特点。随着研究的进一步深入，必然要求将单壁纳米碳管的一些研究成果应用到多壁纳米碳管上来。双层纳米碳管是处于单壁纳米碳管和多壁纳米碳管之间的一种特定类型的纳米碳管，它是最简单的多壁纳米碳管，又可以看作是具有石墨层结构的最薄的单壁纳米管，从而引起了研究者的极大重视。

另一方面，双壁纳米碳管也有着自身特点所决定的巨大的潜在应用。例如，内层是金属性而外层绝缘的双壁纳米碳管被认为是最终的纯碳基础上的一维纳米线。无缺陷的双壁纳米碳管具有原子精度上的光滑表面，其旋转摩擦力可以达到每原子10^{-4} nN，为纳米级轴承的制造带来了希望。两端开口的双壁纳米碳管，其内外层间在轴向上的振动可以达到GHz的级别，是制备纳米振荡器的良好材料。双壁纳米碳管在径向上的基本振动频率可以达到THz的水平，远远高于当前所能制备的最高频率的SiC振子（约为1 GHz）。此外，最近对双壁碳管场发射性能的测试也表明，它既具有与单壁管相类似的低门槛电压，但同时又具有比单壁管更高的寿命，这一点与多壁管类似。双壁碳管研究的另一个主要兴趣还在于可以对外管进行修饰或功能化而不影响内管保持其独有的



电子结构和力学性能，这将有利于把它们与外界的系统进行复合而又保持碳管的本性。

由于制备技术方面的限制，人们对双层纳米碳管的研究最初是从理论方面开始的长机理，但采用不同的方法进行模拟得到的结论并不一致。Saito等计算了不同手性组合的双层碳纳米管的势垒，证明双层碳纳米管的结构稳定性主要依赖于其内外层之间的间距，而与其手性无关，但内外层之间的相对位移的势垒则取决于不同的手性对，这同时也表明我们可以合成任意手性对的双层碳纳米管，如金属@金属、金属@半导体、半导体@半导体等。Popov等人则给出了多壁管的类呼吸声子模式的研究结果，计算表明多壁管的层间距随着层数的减少而增加，并在最内层处具有最大的层间距；其动力学计算的结果更进一步认为小管径碳管的类呼吸模式受到管间作用力的影响并不大，但对大管径的碳管而言影响很大，成为一种多层集体化运动。多层纳米碳管的电子和结构方面的理论计算首先也是从双层纳米碳管开始的，主要是想阐明层间作用对管层电子结构的影响。对（5，5）@（10，10）金属性双层碳纳米管的电子结构理论计算表明，多层纳米碳管的层间耦合作用不仅能够引起新的低频振动模式，而且能够明显地改变费米能级附近的电子结构，在费米面附近引入赝能隙。而内层由较小直径的半导体性碳管（7，0）构成的双壁碳管则表现为金属性。其原因主要是组成双壁碳管的两层管间曲率的不同以及小直径内层管的 $\pi-\sigma$ 的重新杂化共同作用的结果。该种双壁管并具有多流子的特点，电子和空穴分别位于内管和外管上，这有可能成为控制霍尔导电性的新的结构模式，具有在电子器件中应用的极大潜力。另一方面，通过剥下部分外层管，在其边缘位置形成金属-半导体界面，将有可能作为二极管应用于纳米电子电路。

因此，可控地制备具有特定层数的双壁碳纳米管，无论从理论的角度，还是从实际的应用角度而言，都具有极为重要的意义。但是，实验中双层碳纳米管的选择性制取似乎并不如单层碳纳米管那么容易。双壁碳纳米管首先由Dai等人在用CO制取的单壁碳纳米管的样品中发现。之后，陆续有在所制备的单壁碳管样品中发现双壁碳纳米管的报道。其间，Bandow等对双壁碳纳米管的研究做出了非常有意义的工作。他们通过气相反应将 C_{60} 引入开口的单壁碳管中，然后在真空度为 133.3×10^{-6} Pa下1 200℃的高温进行热处理，合成出了具有较小内径（约0.71 nm）的双壁碳纳米管，这样合成的双壁碳管约有三分之一仍是单层的。他们对制取的样品进行了Raman检测，详细分析了双层碳纳米管的Raman谱特征，并通过分析内外层管激发的呼吸模的特点，对双层碳纳米管的内外层进行了配对。

但真正选择性地制取双层碳纳米管是Hutchison等采用电弧放电技术实现的。他们采用按一定比例组成的Ni（2.6%），Co（0.7%），Fe（4.5%），S（0.75%）作为催化剂，在75～80 A、350×133.3 Pa氩和氢（体积比为1:1）的混合气氛中放电，HRTEM显示制得的样品主要为形成束状的双壁碳纳米管。其后，许多研究小组纷纷开展了对双壁碳纳米管的制备研究，当前已经有多种方法制备双壁碳纳米管，如化学气相沉积法、电弧法等。Bacsa的小组以燃烧合成技术制取的MgO作为基底，甲烷作为碳源，通过化学气相沉积法，制取了主要含有单层碳纳米管和双层碳纳米管的产物。Lee等的研究小组采用氧化物作为基底，不同的碳氢化合物（如笨、酒精、甲烷和已烷等）作为碳源，通过化学气相沉积均制得了双壁碳纳米管，据称纯度可达到90%，产量达900%。T.Sugai等人则采用高温脉冲电弧法，以Y/Ni为催化剂，制备了具有窄的直径分布的双壁管，外径为1.6～2.0 nm，内径为0.8～1.2。

谢等课题组及Cheng和Wu等人先后采用浮动催化法（FCCVD）选择性地制取了双壁碳纳米管。

2.2.1 实验设备及条件

谢等制备双壁碳管的装置主要包括碳管生长室和气体控制系统两部分，如图17.1-37示。碳管生长部分是一直径为30 mm左右的等直径的长石英管，套于两个管式炉中，石英管的不同部分可以分别进行温度控制，两端分别与气路控制柜和外界相连。催化剂为二茂铁（dicyclopentadienyl iron）和硫的混合物，置于第一个炉子位置处，升华温度控制在50～90℃。催化剂升华后，在缓冲气体Ar和碳氢化合物（主要是乙炔）的带动下，进入第二个炉子位置的反应区生成碳管，之后在混合气体作用下，进入收集区沉积于管壁或基底上。实验中反应温度控制在950～1 200℃，氩气流量300～4 000 cm^3/s，乙炔流量0.6～30 cm^3/s，石英管反应器中的压力维持在约一个大气压左右，铁和硫的比例为1:4～1:768（摩尔比）。因为所用催化剂为二茂铁，碳纳米管的整个制备过程都处于飘浮状态，所以该法又称为浮动催化化学气相沉积法（Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition，FCCVD）。

2.2.2 双壁碳纳米管的形貌

所制备的双壁碳纳米管的样品外观为黑色或褐黑色，并呈半透明状，覆于出口端的石英管壁上，可大片揭下。样品表面覆有大量的催化剂颗粒及无定形碳，给SEM观察带来了困难，可将样品撕裂或观察其边缘位置。图17.1-43显示出了所制备的双壁碳纳米管样品的一张典型照片，可以看到，束状的碳管埋覆在大量的不纯相中，因为撕扯的缘故，碳纳米管呈现出一定的取向性。X射线衍射和下面的高分辨鉴定都显示，样品中的不纯相为无定形碳和催化剂铁，但没有发现硫的存在。碳管长度通常从几个微米到几十微米不等，最多可以达到50 μm左右。

实验采用场发射扫描电子显微镜（（FE－SEM，型号S-4200或S-5200），高分辨透射电子显微镜（HRTEM，JEM－2010），微区拉曼光谱仪（Renishaw，RM2000），原子力显微镜（TM－AFM）及热重分析来检测所制备的样品。

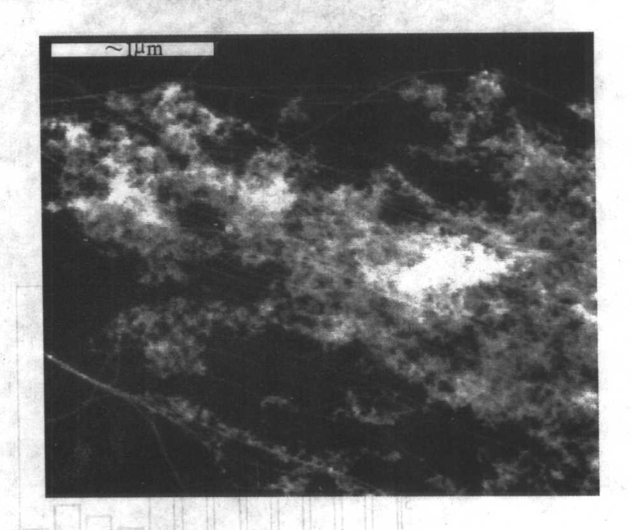


图17.1-43 双壁碳纳米管的典型扫描电镜照片

对所制备样品的TEM鉴定（图17.1-44～图17.1-46）显示，绝大多数双壁碳管表面干净、光滑，少部分表面覆有无定形碳。这些双壁碳管容易形成束状，典型的束包含几根到几十根碳管，解等相信碳管极大的长径比以及管间的范德华力总是促进小管径碳管（如单壁碳管和双壁碳管）的管束的形成。另有一些碳管则从形成的管束中分裂出来（或与已有的管束形成更大的束）（图17.1-44），产生平滑的小角度弯曲而没有折断，这显示双壁碳管中存有缺陷，但具有很好的

柔韧性。双壁碳管形成的管束与单壁碳管有所不同，它含有比单壁管更少的碳管（有时候甚至形成单根离散的双壁碳管），无序程度也更高，这说明双壁管之间的作用力明显不如单壁管间的作用力大，这可能与双壁管的内外层之间存在某些作用力有关，它使双壁管更倾向于在自身内部形成某些键合。多壁碳管之间易于分散的特点也证明了这点。另外，T. Sugai 等[144]在对双壁碳管进行纯化时也发现，双壁碳管比同管径的单壁碳管具有更强的抗氧化能力 HRTEM 显示，所制备的样品中主要含有双壁碳纳米管，同时也可见到少量单壁碳管，但三层以上的碳管并没有发现。双壁碳管的外径在 1~3 nm左右，而内径位于 0.4~2.1 nm 的范围内。更大的碳管（3 nm 以上）在样品中没有被发现，这可能是因为大的催化剂没有活性，难以催化双壁碳纳米管的生长。在图 17.1-47 中，显出了一个典型样品的外径和内径的分布图。可以看到，采用 FCCVD 法制备的双壁碳管的管径要比 Hutchison 等人用电弧法制备的管径小（外径 1.9~5.0 nm，内径 1.1~4.2 nm），其分布也更窄。图 17.1-45 是两根分散的双层碳纳米管的 HRTEM 图。图 17.1-46a 中的碳管管径较小，外径为 1.73 nm，内径为 0.95 nm；而图 17.1-46b 中的碳管管径略大，外径为 1.90 nm，内径为 1.07 nm。此外，在所制备的样品发现了大量内径具有 0.4 nm 或接近 0.4 nm 的双壁碳管，将在 2.2.6 介绍。

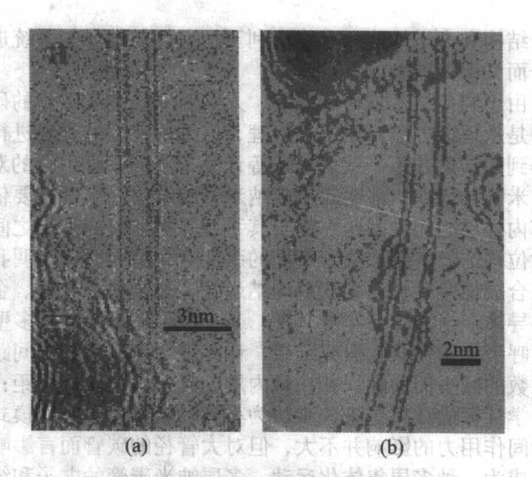


图 17.1-45 双壁单根碳纳米管高分辨照片

（a）碳管外径 1.73 nm，内径 0.95 nm；
（b）碳管外径 1.90 nm，内径 1.07 nm）

在 HRTEM 实验中偶然观察到了双壁碳管的尖端（图 17.1-46b），但这种尖端难于被发现，这是因为它们经常被缠绕在一块儿，并且尖端常被埋在无定形碳和催化剂颗粒中。另外，实验并没有观察到在尖端位置存在有直径相当的催化剂颗粒，这说明双壁碳管的管束并不是同时从单一的催化剂颗粒生长而成，而是所谓的"one particle - one nanotube"机理在发挥作用，即管束是在单根碳管生长过程中或生长之后在范德华力的作用下形成的。

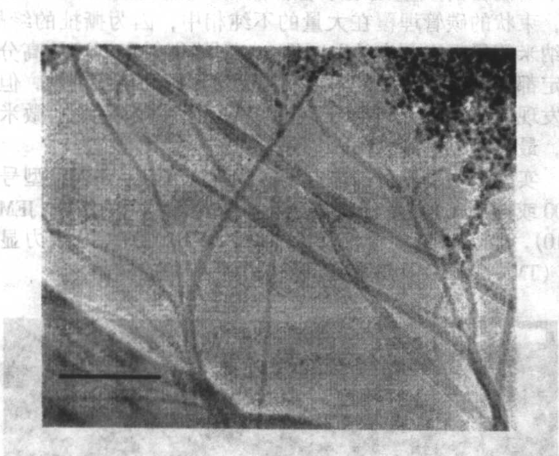


图 17.1-44 双层碳纳米管容易成束（图中标尺 100 nm）

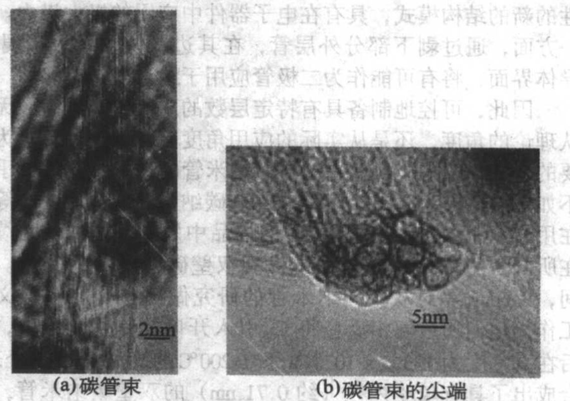
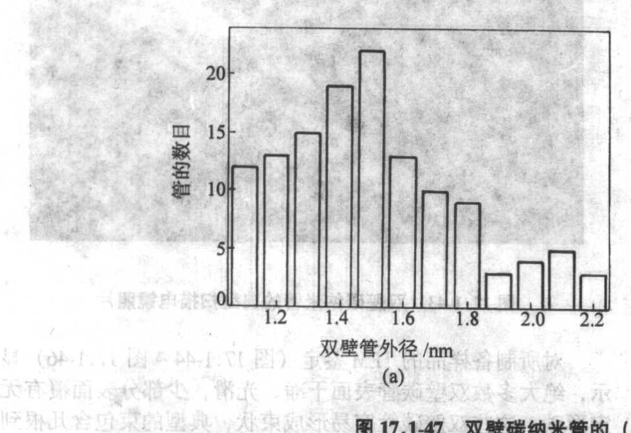


图 17.1-46 双壁碳纳米管束的高分辨电镜照片



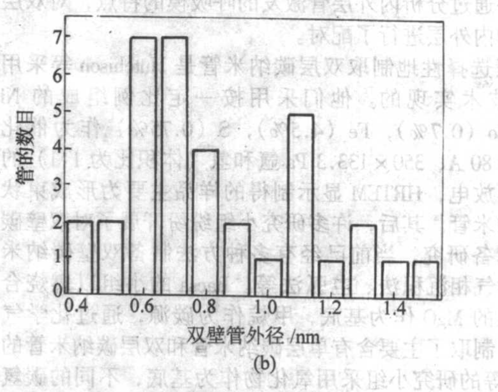


图 17.1-47 双壁碳纳米管的（a）外管和（b）内管的管径分布

浮动催化化学气相沉积制备碳纳米管可以认为按照以下过程发生：催化剂前躯体二茂铁在高温下分解生成铁原子或原子簇，然后与硫原子一起，经碰撞形成大小合适的催化剂颗粒，碳氢化合物（C_2H_2）在这些小的催化剂颗粒表面分解，产生的碳原子经扩散后，在催化剂颗粒的活性区域析出，然后不断长大。在整个过程中，催化剂发挥着极其重要的作用，影响甚至决定了碳纳米管的形貌和结构。而硫的添加可以改变催化剂的特点，并与催化剂中的碳一起，形成了



有利于双壁碳管生长的平衡条件，所以生成了双壁管。但这种平衡态要受到催化剂颗粒大小的调制，也即受到催化剂活化表面曲率大小的影响，只能在一定范围内发挥作用。双壁碳纳米管的制备温度区间(950～1 200℃)比单壁碳管的（750～1 200℃）要小得多，以及催化剂的数量增大到一定程度后继续增加并不明显地改变双壁碳管的直径分布和特点，都间接证明了上述推断的正确性。对于硫是如何改变催化剂的特点，目前尚不清楚。过去的研究认为硫有两种可能的作用机制：一种是硫可与铁形成共晶，降低催化剂颗粒的熔点，从而提高催化剂的活性；另一种观点认为硫原子能选择性地吸附在催化剂颗粒的表面，从而提高催化剂的活性并防止催化剂过早失去活性。但是，这两种解释都难以完全符合上述的实验事实，有待于进一步的理论分析与实验验证。

2.2.3　双壁碳纳米管制备的参数优化

解等研究了反应温度、碳源分压、催化剂组成及其升华温度等影响所制备碳管的性质和产量的重要参数，并探索了这些参数的优化条件。

反应温度：表 17.1-3 列出了制备双壁碳管样品产量与反应温度变化的关系，可以看出，随着反应温度的上升，其产量近乎成直线上升。通常情况下，可以在 950～1 200℃的温度范围制备出较好的双壁碳管。温度低于 950℃，只有一层很薄的碳膜覆于出口端的石英管上，难以揭下，其中的碳管含量也很少。随着温度上升到 950℃以上，双壁碳管的产量和含量都随之提高。推测起来，这或许与温度的提高有利于碳氢化合物（C_2H_2）在催化剂表面上的分解有关，在下面将要证明双壁碳管的生成应该是一个“carbon supply－limited”的过程。当温度进一步提高到1 150℃以上时，虽然产量仍在提高，但样品中的杂质相的含量也大幅度上升。这是因为高温促使浮于混合气体中的催化剂颗粒以更快的速度运动，经碰撞后形成了更大的颗粒，而这种大的催化剂颗粒更有利于无定形碳的析出。当然，高温下 C_2H_2 的自分解也不容忽视。另一方面，制备双壁碳管的适合温度是950～1 200℃，其温度范围比相似条件下制备单壁碳管的温度区间（750～1 200℃）更窄，这说明双壁碳管较之单壁管有更为苛刻的条件。

表 17.1-3　双壁碳管产量随反应温度的变化

温度 /℃	二茂铁用量 /10^{-4}mol·h^{-1}	C_2H_2分压 /13.3 Pa	产量 /mg·h^{-1}
950	3.36	1.9	3.00
1 000	3.65	1.9	5.07
1 050	3.64	1.9	7.67
1 100	3.54	1.9	10.67
1 140	3.72	1.9	11.33

碳源分压：在图 17.1-48 中，给出了双壁碳管产量随着碳源分压改变而变化的情况。可以看出，随着碳源分压的持续上升，样品的产量也在提高，直到接近顶点位置的 0.25×133.3 Pa 左右。将其归因于所谓的“carbon supply－limited”过程，也即碳管在催化剂辅助下的生成是一个碳氢化合物的分解供应控制的过程，而不是碳在催化剂内部扩散控制的过程。超过顶点后，进一步地提高碳源的分压并不能带来碳管产量的继续提高，反而呈现缓慢下降的趋势，这也进一步证实了“Carbon Supply-limited”的机制。“Carbon Supply－limited”机制的一个重要特点是在催化剂表面产生高的碳浓度，因此在较高的碳源分压的情况下，碳容易从催化剂颗粒中析出，不断生成碳纳米管或在催化剂外部形成碳烯的包裹层，而后者将导致催化剂与碳源的隔离，使催化剂失去活性。

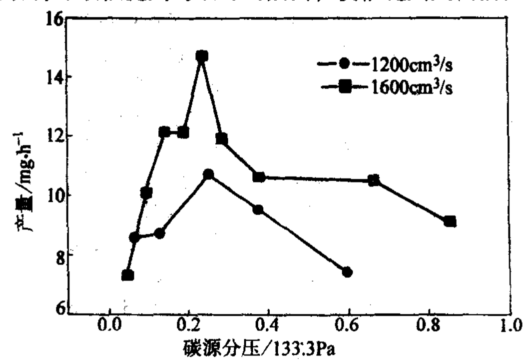


图 17.1-48　双壁碳管产量与碳源分压的关系
反应温度 1 100℃，升华温度 70℃

催化剂的升华温度：随着升华温度从 60℃不断提高到 80℃，碳管的产量也在同步增加（表 17.1-4）。但不幸的是，碳管中杂质的含量也在持续增加。其原因可能是升华温度的提高虽然使得催化剂在气氛中的浓度增大，但增加的催化剂颗粒并不发挥积极的效果，而是相互碰撞形成大的催化剂颗粒，这些大催化剂更倾向于析出无定形碳而不是碳纳米管。

表 17.1-4　样品产量随不同的催化剂升华的变化。
（气体流量 1 600 cm^3/S）

升华温度 /℃	升华的二茂铁 /10^{-4}mol·h^{-1}	反应温度 /℃	C_2H_2分压 /13.3 Pa	产量 /mg·h^{-1}
60	1.86	1 100	2.4	9.42
65	2.62	1 100	2.4	12.7
70	3.89	1 100	2.4	14.7
75	5.35	1 100	2.4	19.1
80	8.13	1 100	2.4	19.1

催化剂的成分：二茂铁与硫的比例也在其中有着不可忽视的影响。前已述及，制备过程中硫的存在是形成双壁碳管的必要条件，没有硫只会产生单壁碳纳米管。但是当将二茂铁与硫的比例在大的范围内变动时（768:1～2:1，摩尔比），样品的产量并没有产生很大的变化，最大的波动也仅仅15%左右。而且，除了小于 6:1 的样品外，其余样品中碳管的含量和质量也并没有显著的不同。但另一方面，硫含量的不同对碳管直径的分布却产生了重要的影响（参见下面章节）。对此，原因并不清楚，但好像催化剂只需要含量很低的硫即可发挥催化作用形成双壁碳管，而更多的硫只影响了双壁碳管的直径。

进一步，当选用其他二茂化合物取代二茂铁，如二茂钴，在化学气相沉积法制备碳管过程中曾被证明可以有效地促进碳纳米管的产量。实验中，分别用二茂钴取代 1/4、1/2、3/4 和 100%的二茂铁。但是，结果并没有观察到样品产量像预想中那样增加，而是不管样品的产量还是双壁碳管在样品中的含量均有下降的趋势。当将所有的二茂铁置换为二茂钴时，得到了最低的产量。推测起来，可能是因为钴在制备条件下没有良好的活性化甚至恶化了催化剂的催化能力，但其原因需要进一步的验证。

2.2.4　双壁碳纳米管直径分布的可控性

碳纳米管的性质与其结构密切相关，因此选择性地制备结构不同的碳纳米管具有重要的意义。自从碳纳米管被发现以来，人们就对此倾注了极大的热情和努力，但因为不同结构（直径、螺旋度等）碳纳米管之间的形成能差距很小，通

常制备的碳纳米管样品的结构都比较离散，所以精确控制特定结构的碳纳米管的生长仍是一个难以实现的梦想。

前面已经谈到，通过添加硫实现了单壁碳管和双壁碳管选择性的生长。在本节中，解等将通过控制不同的工艺参数（碳源分压、硫的添加比例、催化剂的改性等），来达到改变碳管直径分布的目的。相对于鉴定碳管结构的其他手段（HRTEM、STM 和 AFM 等），拉曼光谱具有操作简单和可以对大量样品进行宏观检测等特点，因此利用碳管的低频拉曼振动模式和碳管直径的倒数关系，可以对制备的样品中的碳管直径分布进行粗略的估计。所用光源为 632.8 nm 的激光线，功率 5 mW；为了使得光谱具有代表性，采用 50X 物镜；所有样品均在室温下测得。有关双壁碳管的共振拉曼特性，将在下面的章节进行详细讨论。

图 17.1-49 是不同碳源分压下样品的共振拉曼光谱。可以看到，随着气氛中碳源浓度的逐渐减小，双壁碳管的低频振动模式（呼吸模）逐渐向高波数方向移动，导致在高波数区（200 ~ 400 cm^{-1}）出现了很强的新的呼吸模，而在低波数区（< 160 cm^{-1}）的振动模式，则逐渐衰减甚至消失（0.47 × 133.3 Pa）。这说明碳管的直径随着碳源供应量的降低也随之逐渐减小。这也进一步验证了解等的“carbon supply - limited”理论。与以上碳管直径的变化相一致，样品拉曼谱的 G 模（1 590 cm^{-1}）也逐渐由单一强峰逐渐分裂为两个峰，这与 G 模对碳管直径的依赖关系相一致。

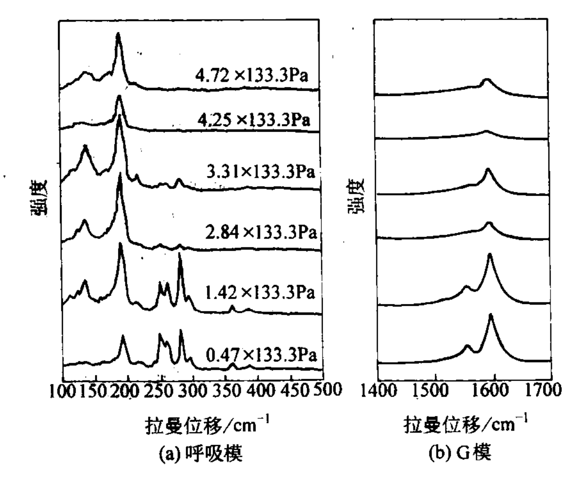
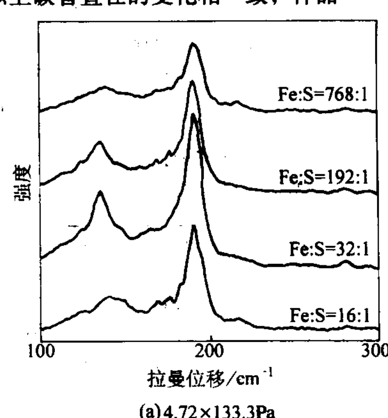


图 17.1-49　不同碳源分压下的样品的拉曼光谱

图 17.1-50 代表性地示出了不同碳源分压下碳管直径随着硫添加量的改变而变化的情况（指出了低频呼吸模的变化情况）。可以看到，在碳源分压较高的情况下（4.7 × 133.3 Pa），硫含量的多少并没有显著地改变碳管直径的分布；但是当进一步降低碳源分压到 2.84 × 133.3 Pa，碳管直径则显示出随硫含量的降低而减小的趋势。这可能是与大量的硫易于促使大颗粒的催化剂发挥活性有关，而碳管的直径与催化剂颗粒的大小有很强的依赖关系，而在很高的碳源分压情况下，因为碳的包裹等方面的原因，硫的这种作用并不明显。



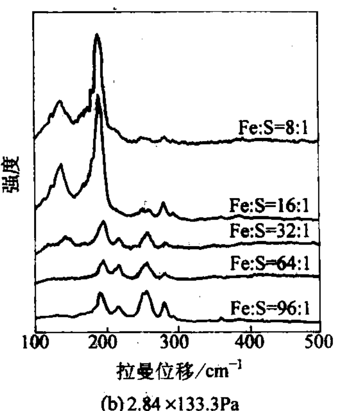


图 17.1-50　不同碳源分压下样品拉曼光谱与硫添加量的关系

进一步，采用 H_2S 取代硫粉作为添加剂（图 17.1-51）。可以看到，当 H_2S 流量较低的时候，与添加硫粉的情况相类似；随着硫含量的增加，样品的呼吸模向低频率移动，这说明碳管的直径分布向大的方向移动。但有趣的是，当 H_2S 的流量达到 4 cm^3/s 后，再继续增大 H_2S 含量，与设想的不同，样品的呼吸模在高波数位置出现了强峰，即碳管的直径不升反降，同时 D 峰也随之增强。这或许是因为在高的 H_2S 流量的情况下，气氛中因此产生了大量的氢，对碳管的外壁产生了刻蚀作用，但这需要进一步的验证。

当采用不同比例的二茂钴取代二茂铁，所制备样品的拉曼光谱如图 17.1-52 所示。与上述情况不同，其最大的特征在于二茂钴的取代显示出窄化碳纳米管直径的趋势，使得原先离散的呼吸模逐渐演化成单一的强峰（185 cm^{-1}左右）。结合 G 模，这一强峰应主要由金属性的碳管激发而得。进一步置换催化剂中的二茂铁（Co:Fe > 1:1）直至完全的二茂钴，则并未见拉曼谱图有太大变化。二茂钴的这种窄化双壁碳管直径的作用应具有积极的意义，有可能制备出主要由金属性或半导体性碳管组成的样品，其原理可能与钴催化碳管的条件更为苛刻有关，例如其只能对某一直径的催化剂颗粒才有强的活性。

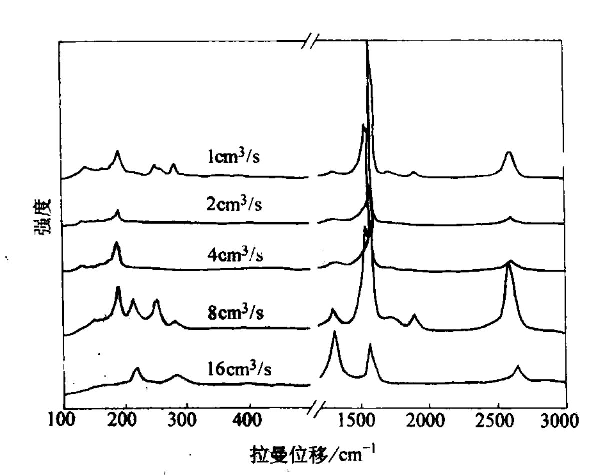


图 17.1-51　不同 H_2S 流量样品的拉曼谱图

碳源分压 2.84 × 133.3 Pa；总流量 1 600 cm^3/s

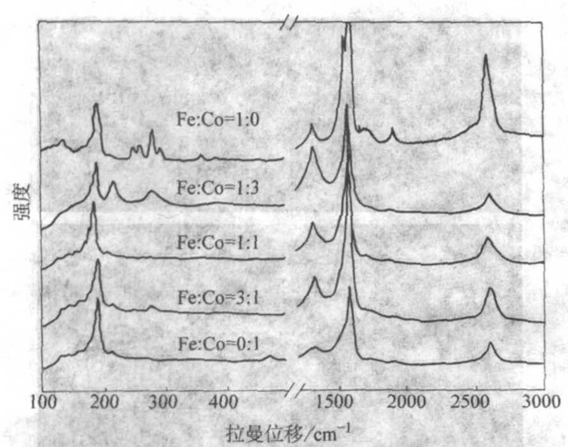


图 17.1-52　不同比例的二茂钴取代二茂铁样品的拉曼谱图

2.2.5　高纯度双壁碳纳米管的制备

采用上述方法制备的碳纳米管具有极大的不足，主要是含有大量的不纯相（图 17.1-43），从而极大地限制了双壁碳管的潜在应用。这些不纯相主要由催化剂铁以及无定形碳组成，当然也会存在部分的单壁碳管。除去这些不纯相可以采用一些物理的或化学的方法，但这些方法不可避免地会引入一些别的不纯相，甚至改变碳管的表面结构。在碳管的制备过程中，科研人员发现可以通过实验设备的改进，对这些不纯相进行消除。

实验中，解等将原先的等直径石英管改进成如图 17.1-37 所示，主要是将连通两个管式炉间的石英管的内部直径缩减到原直径的 1/2、1/4 和 1/8，其样品分别标记为 S1/2、S1/4 和 S1/8。图 17.1-53 显示出了采用不同内径的连接石英管所制备的样品的形貌图。从图中可以看到，当将石英管的管径减为原先的 1/2 时，所制备样品与原石英管样品（图 17.1-43）差别并不显著，含有大量的无定形碳等杂质。但是，随着连接管管径的进一步减小，减到 1/4 时，其中的不纯相已经明显减少；减小到 1/8 时，碳管已经显示出很高的纯度。

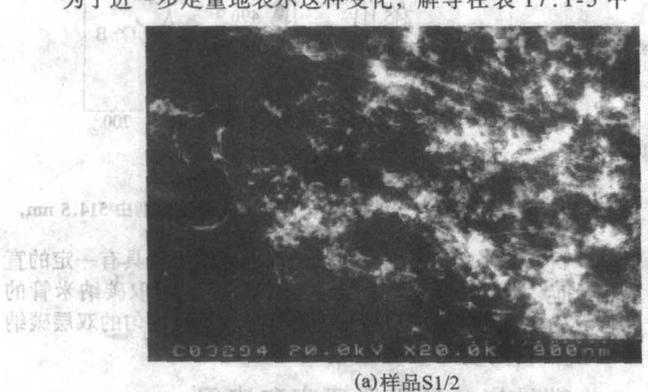
为了进一步定量地表示这种变化，解等在表 17.1-5 中显示出了 SEM 的 EDX（Energy-Dispersive X-ray spectroscopy）结果。可以看到，随着连接管内径从 S1/2 减小到 S1/8，其中的铁含量也由 12 %（摩尔分数）降低到 2 %（摩尔分数）。考虑到浮动催化法中铁含量不可能为零的特点，2 % 摩尔分数的铁含量是令人满意的。图 17.1-53d 是在 S1/8 基础上进一步减小连接管管径后的一张典型照片。可以看到，相对于 S1/8，其更为干净，几乎已经看不到不纯相的存在。上述碳管纯度与连接管管径的关系在制备双壁碳管的所有过程中都能发现，并不因工艺参数的变化而极大地改变。

对上述三类样品进行了热重分析测试，显示在图 17.1-54 中。升温速率 10℃/min，300℃左右曲线的隆起，应与样品中催化剂 Fe 的氧化有关。可以看到，不同直径的连接内管制备的样品，经过氧化除碳后的残余量明显不同，反应了初始样品中的不纯相含量的巨大差别，因此计算的三个样品 S1/2、S1/4、S1/8 中 Fe 的摩尔分数分别为 23%、9%、4%，与 EDX 的结果相类似。

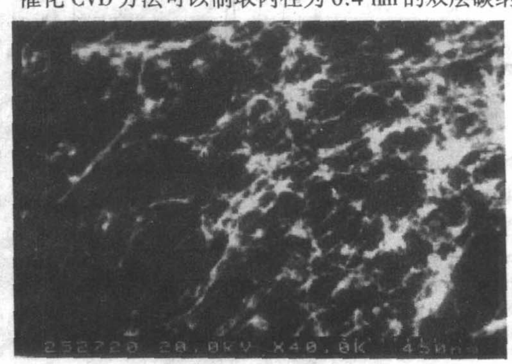
图 17.1-55 为采用不同内径的连接管制备的样品的拉曼光谱图。与前面的分析相一致，双壁碳管含量最高的 S1/8 样品也显示出了最高的强度。进一步对它们的呼吸模式的精细扫描还发现，虽然呼吸峰的峰位并没有显示出很大的变化，但相对强度变化明显，例如 S1/8 相对于 S1/2，其高频率呼吸模式的相对强度明显增大，这说明 S1/8 中小直径的碳管的含量相对上升。进一步的 HRTEM 研究还发现，样品中单壁碳管的含量在 S1/8 中也比 S1/2 要高得多（>50%），这可能与 S1/8 中形成的催化剂更小有关（表 17.1-5）。但应当提到，这种方法制备出高纯度碳管是以产量的大幅下降为代价的。从表 17.1-5 可以看到，产量从最初 S1/2 的 14.7 g/h 下降到了最后 S1/8 的 0.2 g/h，几乎为原样品产量的 1%。

2.2.6　最小内径 0.4 nm 双层碳纳米管的合成

自从解等课题组报道了内径为 0.5 nm 的多层碳纳米管的制备以后，Qin 等采用电弧放电工艺制取了内径为 0.4 nm 的多层碳纳米管，而 Wang 等采用在沸石微孔内热解有机物的工艺制取了直径为 0.4 nm 的单层碳纳米管。实验发现发现浮动催化 CVD 方法可以制取内径为 0.4 nm 的双层碳纳米管。



(a)样品S1/2



(b)样品S1/4

(c)样品S1/8



(d)进一步减小连接石英管管径后制备的样品

图 17.1-53　不同内径的连接石英管所制备样品的形貌

表 17.1-5　不同连接管管径对制备双壁碳纳米管参数的影响

样品	样品中铁含量（摩尔分数）/%	升华的二茂铁/10^{-4}mol·h^{-1}	产量/mg·h^{-1}	在过度管中催化剂颗粒的大小/nm	在外部管中催化剂颗粒的大小/nm
S1/2	12	3.9	14.7	15	80
S1/4	5	0.9	4.3	12	50
S1/8	2	0.3	0.2	7	20

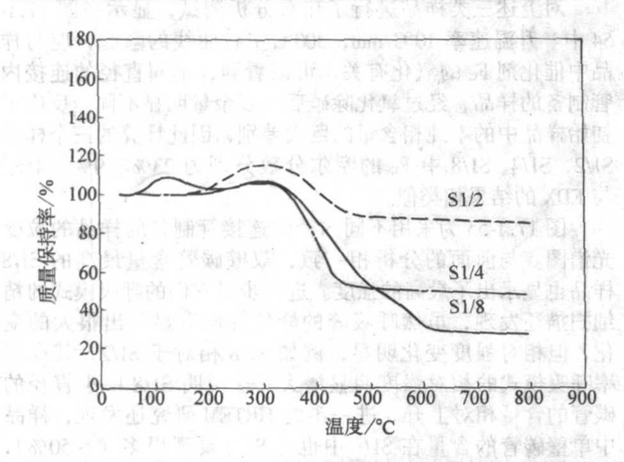


图 17.1-54　不同内径的连接石英管所制备样品的热失重曲线

解等发现采用此方法可以生长最小内径为 0.4 nm 的双层碳纳米管。理论计算表明，小直径的碳纳米管由于石墨层卷曲曲率较大，存在强烈的 σ^*-π^* 轨道杂化现象，并且由此造成碳纳米管能带结构的明显改变。因此，最小直径的碳纳米管可能具有许多奇异的量子输运性能。

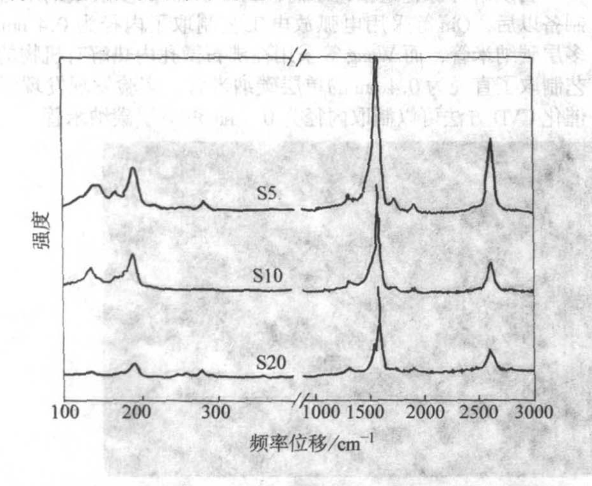


图 17.1-55　不同内径的连接石英管所制备样品的共振拉曼光谱
5 mW；50×物镜

图 17.1-56a 是一内径为 1.13 nm，外径为 1.86 nm 的双层碳纳米管，而图 17.1-56b 是一根内径为 0.4 nm 外径为 1.17 nm的双层碳纳米管。其尺寸的标定参考了其旁边碳颗粒石墨层片间距，已知其间距为 0.34 nm。就目前所知，采用 CVD 工艺制取得碳纳米管的最小内径为 0.5 nm，而一般最小内径的碳纳米管是通过电弧放电工艺或模板法制取得。通过浮动催化 CVD 工艺能够制取到最小内径为 0.4 nm 的双层碳纳米管是很有意思的事情。解等还发现，这样最小内径的双层碳纳米管并不是偶尔只发现一两根，在有的样品的高分辨 TEM 照片中，经统计发现内径为 0.4 nm 的双层碳纳米管能够占总双层碳纳米管量的 10%。

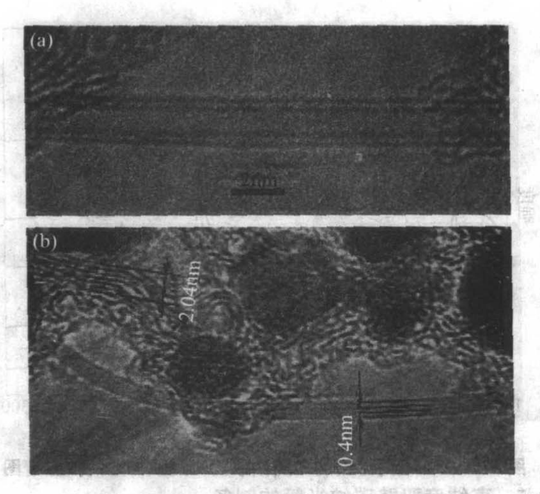


图 17.1-56　单根双层碳纳米管的 HRTEM 照片
（a）一外径 1.86 nm，内径 1.13 mm 的双层碳纳米管；
（b）一外径 1.17 nm，内径 0.4 nm 的双层碳纳米管

图 17.1-57 中两条 Raman 谱是两个双层碳纳米管样品的呼吸模，分别 632.8 nm 和 514.5 nm 的激发光激发。分布于 100～700 cm^{-1}之间的呼吸模峰表明样品中具有较宽的管径分布。根据管径与呼吸模峰频移之间的关系，高于 ～221 cm^{-1}的峰应该来自于内径。根据简单的关系 $d = 223.75/\omega$[86]，位于 411 cm^{-1}、495 cm^{-1}、612 cm^{-1}处的峰分别对应双层碳纳米管内径 0.54 nm、0.45 nm、0.37 nm。位于 612 cm^{-1}处的峰很值得注意，它对应直径为 0.37 nm，与在 HRTEM 下观察到的最小内径的双层碳纳米管吻合。

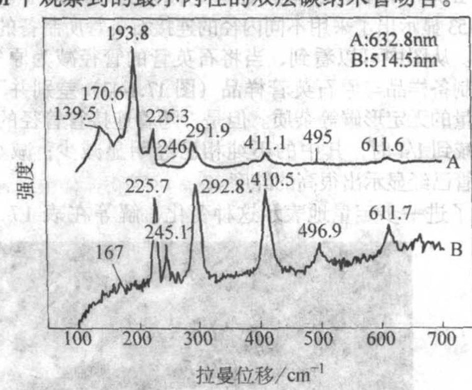


图 17.1-57　两个双层碳纳米管样品 Raman 谱，分别由 514.5 nm，632.8 nm 激发光激发

目前的实验结果表明生长的双层碳纳米管具有一定的直径分布，即管径不均匀，这也是 CVD 工艺制取碳纳米管的特点。如何能够进一步控制得到直径较小且均匀的双层碳纳米管，有待于进一步的研究。

3　碳纳米管的性质研究和应用

碳纳米管在 1991 年被日本科学家饭岛（Ijima）发现后，大量的研究工作确认了它的结构，也发现了它的许多奇特的性质。碳纳米管是由石墨的碳原子六边形网格卷绕而成的、内部中空的“微管”。碳纳米管的外部直径，一般在几纳米到几十纳米，而内部直径则较小，有时才 1 nm 左右。碳纳米管的长度可达几十微米。因此，人们认为碳纳米管是一种典型的一维纳米材料。继聚乙炔等一维导电材料之后，碳纳米管成为新的一维纳米材料研究的热点。

碳纳米管的性能，特别是电性能和力学性能，有许多理论计算。但是由于多层碳纳米管结构的复杂性，大多数理论计算都是以单层碳纳米管为研究对象来完成的。虽然大量的



理论计算表明碳纳米管具有许多奇特的电学、力学、光学等特性，但从实验上验证这些特性却是十分困难的事情。这主要是因为碳纳米管的尺寸太小，难以用常规实验手段对其进行测试。此外，碳纳米管中往往还含有碳纳米颗粒和金属催化剂颗粒等杂质，这给准确测量碳纳米管的性能带来极大的困难。尽管如此，大量的实验研究仍然取得了许多很有价值的研究结果，有些实验结果与理论计算符合得非常好。如电子自旋共振和磁阻测量对含大量碳纳米管的样品研究，结果表明碳纳米管既具有金属性，也具有半导体性。随后，用扫描隧道显微镜和原子力显微镜对单根碳纳米管的电学性能进行了研究。用光刻的方法成功地把四电极直接安放在一根多层碳纳米管上，他们的研究表明碳纳米管的输运性质和弱无序低维导体中的量子输运行为一致。在直接测量电导的同时，对碳纳米管的显微结构进行了粗略测量，结果表明碳纳米管的几何形状和缺陷对其导电性有重大影响。对单层碳纳米管束或单根碳纳米管的电阻进行测量，揭示出在低温下，碳纳米管的电阻具有明显的量子限域效应，表明碳纳米管是“天然的一维量子线”。这些实验使人们首次明确得到了碳纳米管的电性能与显微结构之间的直接关系，其结果与有关理论估计完全一致。对单根单层碳纳米管的局部电性能的实验研究表明，沿着碳纳米管长度方向的每一小段都会有不同的电性能。另外，对碳纳米管和正常金属之间的隧穿电流的研究，初步证实了用碳纳米管制作纳米电子器件的可能性等。

在这节里，主要介绍近年来碳纳米管在电学、力学、热学、场发射等性质的研究和连续碳纳米管线的应用方面开展的几项研究工作的进展。

3.1　碳纳米管束的拉伸性质研究

碳纳米管在力学上到底有多强？这一直是人们所关注的一个重点问题。由于碳纳米管石墨面上短而强的 sp^2 碳-碳键及碳纳米管的闭合结构和高的长度直径比，理论计算表明碳纳米管可望具有极优异的力学性能，如具有极高的弹性模量（可高达 5 TPa）和拉伸强度（约为 800 GPa），同时又具有良好的柔韧性和弹性（可以有 40% 的应变而不会有原子重排、断键）。例如，Yakobson 等对单层碳纳米管进行的理论计算表明，单层碳纳米管的弹性模量可高达 5.5 TPa，该值是石墨的理论平面弹性模量（约为 1.06 TPa）的 5 倍。值得注意的是，石墨的平面弹性模量 1.06 TPa 是一个最佳理论计算值，且是自然界已知材料中弹性模量最高值。

然而，由于碳纳米管的长度很短（1～100 μm），使人们至今仍无法对其进行直接拉伸测试。尽管如此，人们还是通过透射电子显微镜和原子力显微镜对碳纳米管的弹性模量进行了初步测定。例如，Treacy 等利用在透射电子显微镜中观察到的碳纳米管的热振动幅度，推算出碳纳米管的平均弹性模量可高达 1.8 TPa。Wong 等利用原子力显微镜的针尖，对一端固定、一端自由活动的碳纳米管进行了弯曲实验，测得的平均弹性模量为（1.28±0.59）TPa。这些实验结果与理论计算符合得非常好，表明碳纳米管确实具有非常优异的力学性能。此外，Falvo 等在用原子力显微镜的针尖对碳纳米管进行弯曲、扭转时，发现碳纳米管即使经过很大的变形也不会发生断裂，而是在弯曲部位变得扁平或在外力撤掉之后又回复到原先状态，因此，他们认为碳纳米管还具有非常好的柔韧性。这些实验都表明，碳纳米管具有非常高的力学性能，可用来制造强度高、稳定性好的轻型复合材料。

1998 年中科院利用解思深小组制备出长度达 2 mm 的碳纳米管列阵，这为采用常规实验手段测试碳纳米管的性能提供了条件。1999 年，他们和吕力小组用一种小型拉伸装置对长碳纳米管束进行了拉伸测试，直接测量了碳纳米管平行束的弹性模量和抗拉强度，并对测量结果做了合理的解释。最近，解思深小组制备出宏观大面积的单层碳纳米管无纺布，他们用这种小型拉伸装置直接对单层碳纳米管无纺布的拉伸特性进行了研究。

3.1.1　多层碳纳米管束的拉伸性质研究

利用一种特制小型拉伸装置对长碳纳米管束的力学拉伸特性进行了研究，实验上直接测出了多层长碳纳米管的弹性模量和拉伸强度的实际数值，分别为（0.45±0.23）TPa 和（1.72±0.64）GPa。与理论计算和单层碳管的实验研究结果相比，得到的多层长碳纳米管的力学性能偏低，其主要原因是由于碳纳米管中存在的大量缺陷以及拉伸过程中石墨层之间的相对滑动。图 17.1-58 为长碳纳米管束的拉伸实验结果。

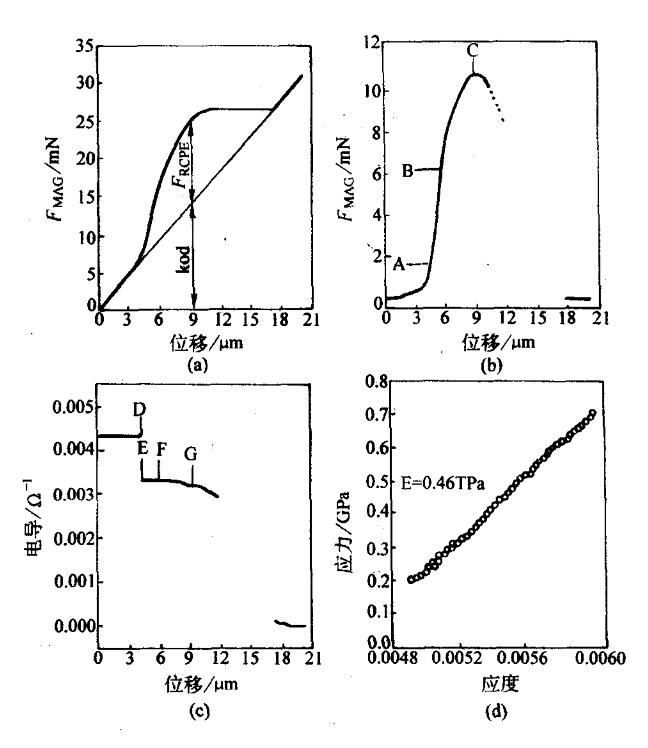


图 17.1-58　多层碳纳米管束的拉伸实验结果：直径 20 μm，自由长度 0.92 mm

3.1.2　单层碳纳米管无纺布的拉伸性质研究

图 17.1-59 是纯化前后单层碳纳米管无纺布的应力与应变（σ-ε）之间的关系曲线。从图中可以看出，单层碳纳米管无纺布拉伸经历了三个过程。首先，在 *A* 点以下时，无纺布处于松弛状态。随着沿轴向的力的增加逐渐拉紧，呈现弹性线性变化 *A*—*B*。最后，当达到 *C* 点后，无纺布被断开。利用 $E=\Delta\sigma/\Delta\varepsilon$ 计算得到，原始的单层碳纳米管无纺布的表观弹性模量为 188 GPa，其断裂强度为 144 MPa。而纯化后单层碳纳米管无纺布的表观弹性模量为 139 GPa，其断裂强度为 107 MPa。要得到这种单层碳纳米管无纺布的真实的弹性模量和断裂强度，需要考虑碳纳米管无纺布拉伸的有效截面和其中的孔隙率。解等利用了一个简单的假设和公式，$(V_t/V)=1-[\pi(D)^2/4d^2]$，认为拉伸后无纺布中的碳纳米管被拉直，最后可以得到无纺布拉伸的有效截面大约在 26%±10%。从而可以得到原始单层碳纳米管无纺布的真实的弹性模量可以达到～0.72 TPa。

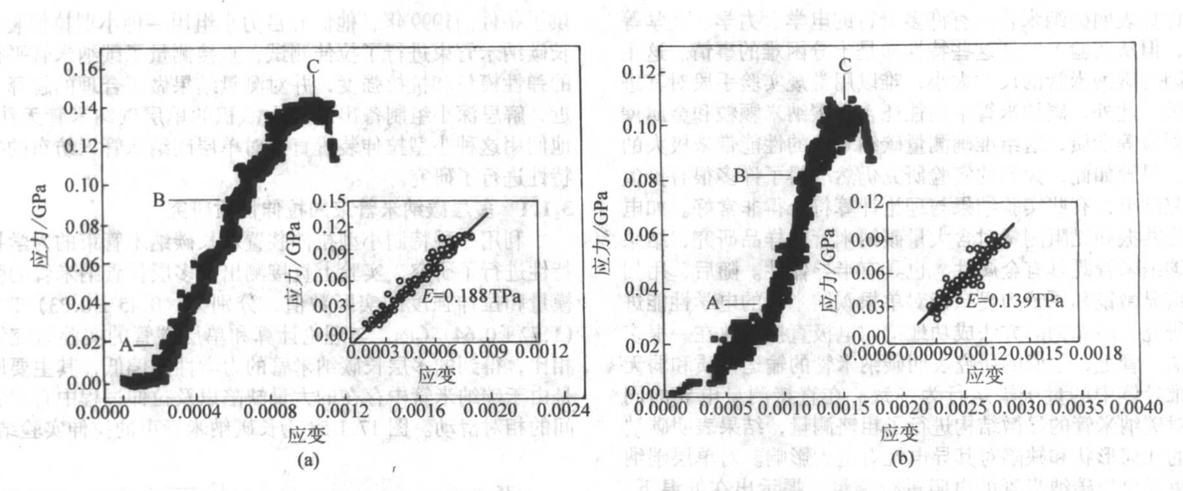


图 17.1-59 对纯化前后单层碳纳米管无纺布做拉伸测试后得到的实验结果

(a) 原始单层碳纳米管无纺布的应力与应变（σ-ε）之间的关系曲线；(b) 纯化后单层碳纳米管无纺布的应力与应变（σ-ε）之间的关系曲线；其内插图是拉伸过程中的弹性线性区域 *A*－*B*，可以用于计算机纯化前后单层碳纳米管无纺布弹性模量和抗拉强度

这种单层碳纳米管无纺布之所以具有如此高的力学强度主要是与其制备工艺和无纺布结构有关。单层碳纳米管无纺布是在高温处制备的，具有很少的缺陷，石墨化程度很好。这种单层碳纳米管无纺布是由许多相互纠缠的单层碳纳米管束组成，正因这种结构可以使加在样品上的力在拉伸过程中能很好地在碳纳米管束中得到传递，从而可以真正地反映出单层碳纳米管非常好的力学性能。相应地，当加载力很大时，无纺布中缠绕的碳纳米管束被拉直，并且开始滑移。所以最后得到的断裂强度并不是单层碳纳米管真正的断开，而是这些碳纳米管束之间的相对的滑移，所以无纺布断裂强度比较低。

3.2 单根多壁碳纳米管的径向压缩性质的研究

碳纳米管是强度高重量轻的材料，可用作超强的纤维。为了充分运用碳纳米管独特的力学性质，人们对它们的力学性质已作了很多实验和理论研究，如用模拟的方法研究极度形变下的抗应变能力（resilience），用 AFM 测量其弹性模量、强度（strength）和纳米管的坚韧性（toughness），用分子动力学研究其弹性模量的变化，通过埋在高分子薄膜中的纳米管的鼓包（buckling）和破裂估计其压缩强度，运用非正交紧束缚理论（nonorthogonal tight-binding formalism）计算其弹性模量，以及用 AFM 测量搁置在基底孔上的单壁纳米管束的弹性和切变模量等。然而，至今多数的工作是研究碳纳米管纵向的，即轴向的性质，而要充分地运用碳纳米管的力学性能，知道它们的横向的，即径向的性质也极为重要。中国科学院物理所解思深院士的科研小组与美国东密执根大学物理系沈维滇教授合作，用改型的 SPM 测量了单根多壁碳纳米管的径向压缩弹性模量，并估计了碳纳米管的径向压缩强度。

按常规，扫描探针显微镜（SPM）是用作无损高分辨率成像的。用弹性常数约为 120 N/m 的金刚石针尖代替弹性常数为 0.06～0.6N/m 的常规针尖，SPM 就能用作微米或纳米尺度的力学测量。解等运用 SPM 的压痕/划痕（Indentation/Scratch）模式操纵纳米管，把它们分离开，并挑出一根光滑完整的纳米管来进行测量（图 17.1-60）。他们小心地使金刚石针尖定位于纳米管的上方，然后使针尖向下压缩纳米管，并使压力不断增加，同时探测纳米管的形变以研究径向压力与压缩的关系（图 17.1-61）。运用 Hertz 的两个固体正接触理论（normal contact mechanics），通过估计针尖与纳米管之间的接触面积，并计算了在不同的压缩下纳米管的径向弹性模量（图 17.1-62）。结果表明，在不同压力下径向弹性模量与压缩形变的关系呈非线性关系。实验结果表明，在非对称力的作用下，对于一根直径为 10 nm 的纳米管，当其直径的压缩从 26% 增加到 46% 时，其径向压缩模量从 9.7 GPa 增加到 80.0 GPa。初步的解释是，随着压力的增加，纳米管的形变机理发生了变化。在小的正压力下，管子的形变主要是横截面的形变，由圆形转变为椭圆形。随着正压力的增加，纳米管层间的空间受到进一步的压缩，排斥力起作用了，使径向压缩模量增大了约 8 倍。为了估计纳米管的压缩强度，解等用了超大的 20 μN 的力试图切断纳米管（此时压强估计超过了 5.3 GPa），但未获成功。这进一步证明了碳纳米管具有超常的抗应变和回复能力，这是由于它们具有六角网络结构的缘故。

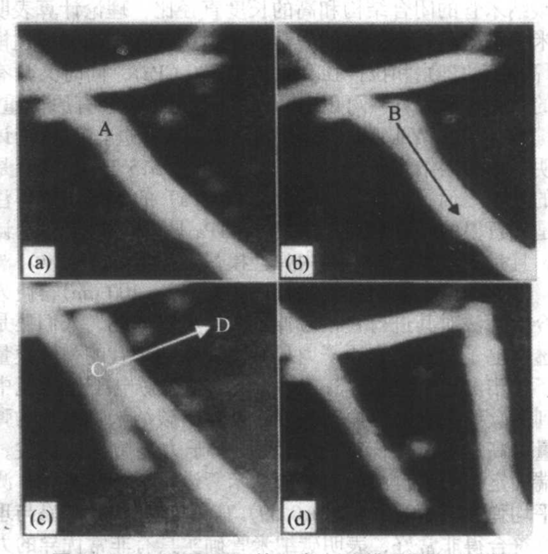


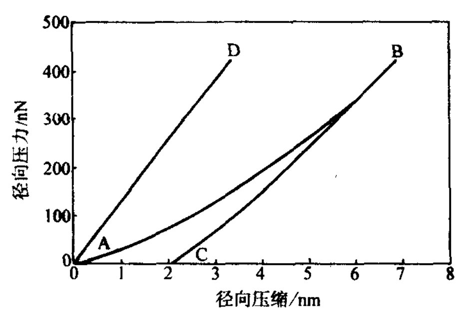
图 17.1-60 运用 SPM 的压痕/划痕模式操纵纳米管

3.3 多层碳纳米管的热学性质研究

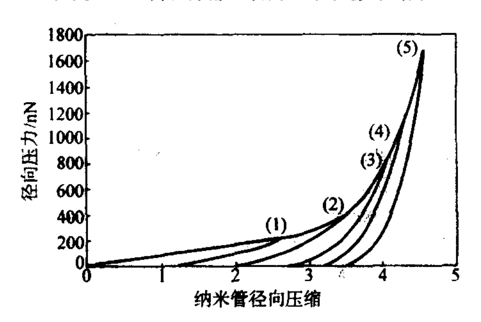
3.3.1 多层碳纳米管的热导和比热容

碳纳米管的热学性能也是非常重要的物性，热导的好坏是制约将来纳米器件集成度的因素之一。吕力小组和解思深小组首次给出了多层碳纳米管的热导和比热容的温度依赖关系，发现热导在 120 K 以下随温度成平方关系，120 K 以上趋于线性，而其比热容在整个测量温区表现出很好的线性（图 17.1-63），表明多层纳米管层与层之间的振动耦合很弱，就热学性质而言每一层可以单独考虑，并具有理想的二维声子结构。





(a) 碳纳米管径向压力与压缩的关系。触发力 F_2=420 nN，AB 对应施压阶段，BC 对应缩回阶段，CA 对应剩余形变；AD 为在衬底 Si 表面上的对比实验结果



(b) 不同径向压力（F_1=220 nN，F_2=420 nN，F_3=850 nN，F_4=1 200 nN 和 F_5=1 670 nN）作用下，碳纳米管径向压缩曲线

图 17.1-61

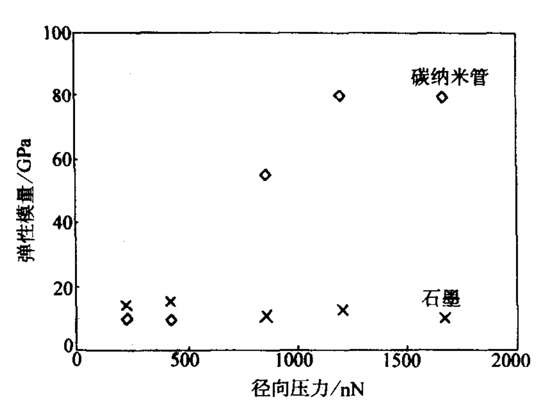


图 17.1-62　在不同的压力下碳纳米管和石墨的径向压缩弹性模量

3.3.2　多层碳纳米管束的热电势

热电势在一定程度上可以理解成一个载流子所携带的熵。如果一个体系具有奇异的电子基态，就有可能从其低温下的热电势行为上反映出来。以往别人关于碳纳米管热电势的测量精度不足以分辨低温下可能具有的细致结构。吕力小组和解思深小组基于一种高灵敏的交流热电势测量方法精确测量了多层碳纳米管束的热电势（图 17.1-64），发现在低温下其热电势呈现出非常干净、严格的对数温度依赖关系（图 17.1-65）。这种严格的对数关系是全新的，尚未在其他体系中观察到过，理论上也没被预言过。初步的分析认为，电子强关联导致的库仑阻塞效应可能是产生这种对数热电势的原因。

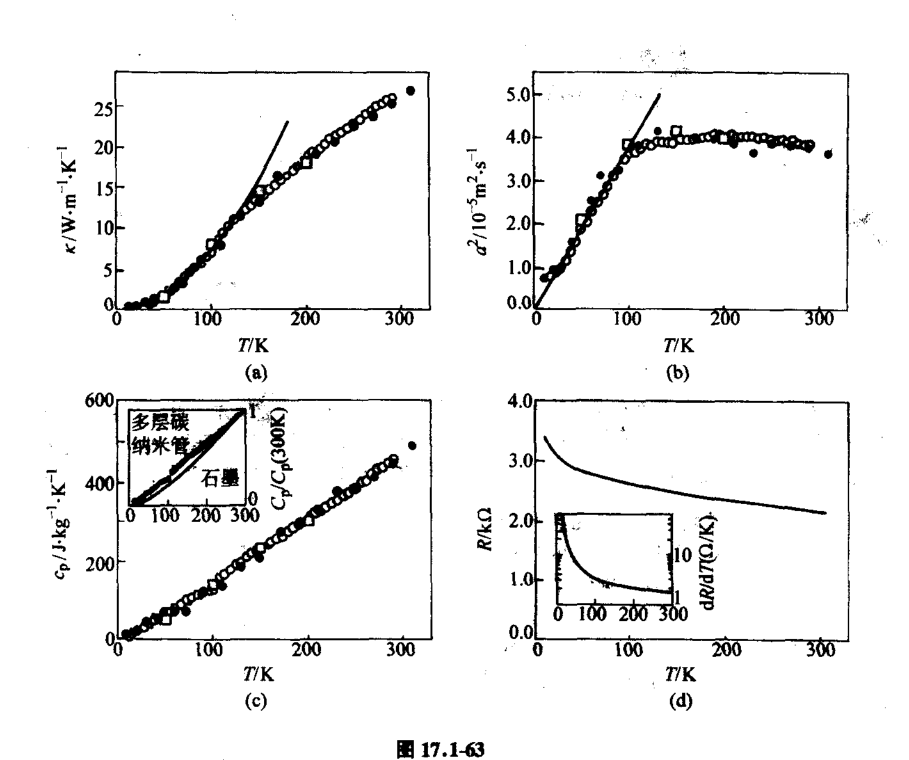
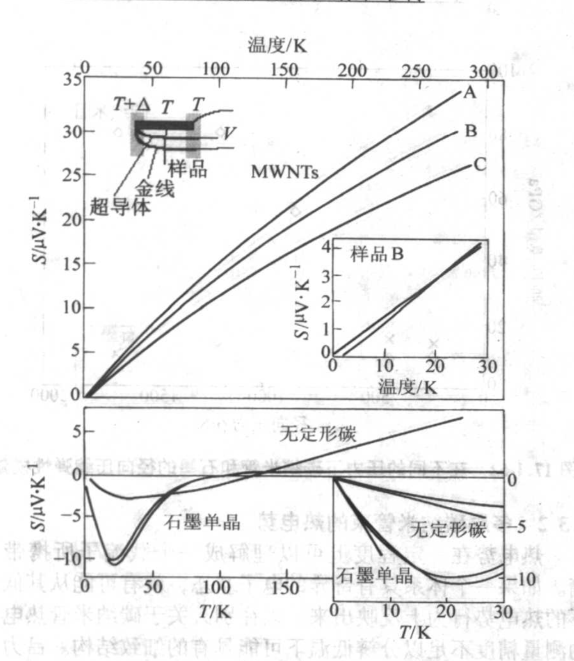


图 17.1-63

（a）多层碳纳米管样品的热导随温度的关系，在约 120 K 的温度以上是线性的，在约 120 K 的温度以下变成平方率：$\kappa \propto T^{1.08\pm0.03}$（实线）；（b）样品的热扩散系数；（c）用图 a 和 b 中的数据计算出的样品比热容，发现与温度成线性关系；（d）样品的电阻（主图）和微分电阻（插图）



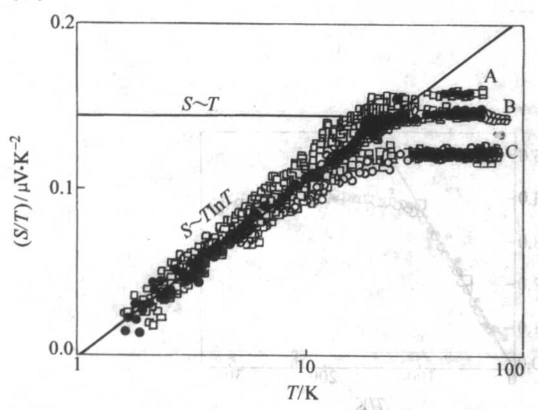


图 17.1-64

上图：不同掺杂程度的多层碳纳米管束的热电势温度关系。图中的右下图给出的是低温下热电势对线性关系的压制（直线表示线性温度关系）。左上角的插图是测量的装置图。温度高于 75 K 时用直径 0.127 mm 的金丝作为测量的一个臂。当温度低于 75 K 时，改用细的 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ 高温超导体作为测量臂。下图无定形碳和石墨单晶的热电势。作对比用。当温度 $T\to 0$ 时这两种样品的热电势是线性趋于零的

图 17.1-65　把热电势除以温度作为纵坐标，以对数温度作为横坐标重画图 17.1-14 中低温部分的数据，可以明显看到在温度低于 20 K 时 S/T 表现出很好的 $S\sim T\ln T$ 依赖关系

3.4　多层碳纳米管的电输运性质研究

3.4.1　多层碳纳米管的磁阻行为和磁场下的 *I-V* 曲线行为

关于单层碳纳米管中的电子态，目前比较一致的物理图像是其电子构成 Luttinger 液体。然而对于多层碳纳米管中的电子态，实验数据方面存在着矛盾的地方。电输运测量揭示出其满足费米液体框架下的弱局域化行为，但隧道态密度却又显示出非费米液体的特征。吕力小组和解思深小组通过研究多层碳纳米管的磁阻行为和磁场下的 *I-V* 曲线行为，发现一方面其电导的主体呈现出电子强关联的特性（图 17.1-66、图 17.1-68），另一方面磁场导致的电导变化部分确实基本符合常规费米液体图像框架下的弱局域化理论，并且随磁场和温度的变化也符合这一理论框架下的标度律（图 17.1-67）。他们进而发现，磁场导致的弱局域化倾向与电子强关联效应基本上是互为独立的两个因素，同时影响着多层碳纳米管中电子的输运过程，从而形成了关于多层碳纳米管中电子态的自洽图像。

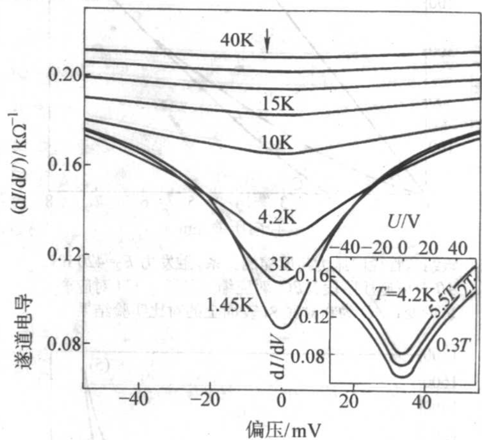


图 17.1-66　不同温度下多层碳纳米管束的隧道电导 dI/dU 对偏压 U 的函数曲线，在低温下可以明显看到由于库仑能隙导致的零偏压电导反常。插图：4.2 K 时不同磁场下（$B=0.3$ T，2 T，5.5 T）隧道电导随偏压的函数关系。增加磁场导致曲线的整体上移，符合弱局域化效应理论的预计

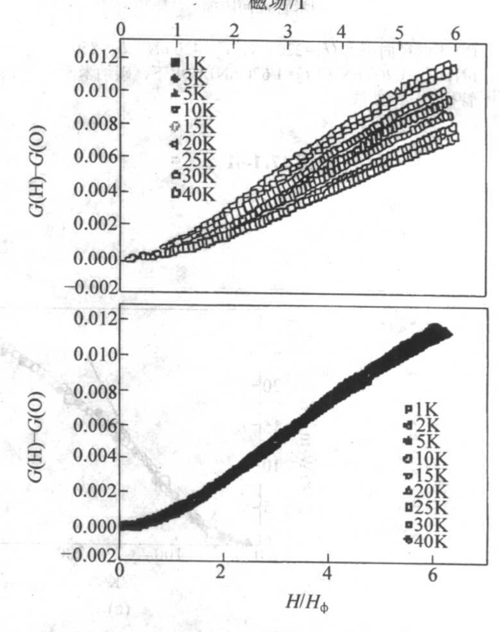


图 17.1-67　上图：不同温度下多层碳纳米管的磁致电导对于轴向磁场的函数关系。下图：若以 H/H_ϕ 作为自变量，不同温度下的磁致电导曲线可以被标度到弱局域化理论所预言的单一函数形式上

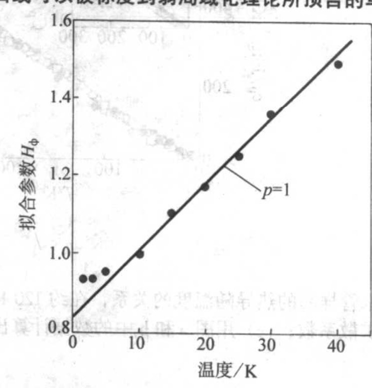


图 17.1-68　图 17.1-67 中的拟合参数 H_ϕ 随温度的依赖关系，10 K 以上的线性关系（幂次 $p=1$）表示电子-电子散射是主要的退相干机制



3.4.2 多壁碳纳米管和正常金属形成的单隧道结的隧道谱

包含一个量子点的介观双隧道结中的库仑阻塞问题是比较容易理解的。当隧道电阻大于量子电阻时，库仑阻塞是阻碍电荷传导的主要物理机制。随着隧道电阻的减小和两边电极之间耦合的加强，这样一个系统会逐渐从库仑阻塞区过渡到 Kondo 共振区和 Fano 共振区。那么单隧道结中是否也会出现库仑阻塞等现象？答案并不是很直观的。实际上，当单隧道结某一边的环境阻抗大于量子电阻时，也会出现库仑阻塞现象。吕力小组和解思深小组在极低温条件下研究了金属电极与多层碳纳米管构成的单隧道结的物性，确实观察到了非常典型的库仑能隙结构（图 17.1-69）。并且发现，由于在库仑能隙以内电荷的输运受到压制，电荷在碳纳米管中是通过等离子激元的形式传播的，符合环境量子涨落理论的预言（图 17.1-70）。这种金属与多层碳纳米管单隧道结的电导在低温下还表现出了 Kondo 型的温度依赖关系，并且其低偏压下的隧道谱由于 Fano 共振的出现而呈现出非对称的结构（图 17.1-71）。

3.4.3 多壁碳纳米管的高温电导

吕力小组和解思深小组用真空高温退火的办法去除了吸附在碳纳米管壁上的气体（图 17.1-72），然后研究了去气以后的多壁碳纳米管的高温电导。在 100 K 到 800 K 的温区内，发现纳米管的电导随温度呈现很奇特的线性依赖关系（图 17.1-73）。他们认为这是 κ 空间 Dirac 点附近的一种特殊性质，可以用热激活导电通道的图像来解释。实验结果也说明了在多层碳纳米管中电子自由程非常之短，并且在所研究的温区内基本不随温度而变化，很可能是受多层碳纳米管中层错这种本征缺陷的散射而导致的。这一实验提供了一种确定多壁碳纳米管中剩余导电通道的方法。

3.5 多层碳纳米管在高压下的行为

人们对碳纳米管在高温高压下的行为进行了广泛的研究，主要涉及碳纳米管在高压下的结构稳定性、相变行为以及晶格结构和电子结构的变化。在碳纳米管的相变行为研究当中，虽然已经实现碳纳米管到金刚石的转变，但是在相变机理方面存在争议，一方面在碳纳米管中碳原子以 $sp^{2+\delta}$ 成

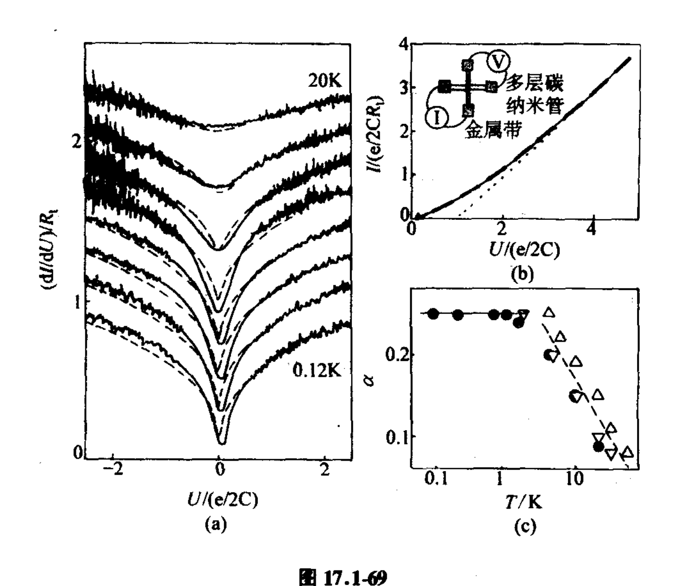


图 17.1-69

(a) 温度为 T = 0.12, 0.25, 0.78, 1.2, 1.7, 4.5, 10, 20 K 时金属 - 碳纳米管单隧道结的隧道电导 dI/dU 随偏压 U 的函数关系（为清楚起见曲线作了移动）。虚线是环境量子涨落理论的预言。(b) 实线是在 0.12 K 时测量的电流-电压关系。长点划线为环境量子涨落理论的预言。虚线与横轴的交点给出库仑能隙。插图为隧道结示意图。(c) 三个样品的 dI/dU 随 U 的幂次随温度的变化关系

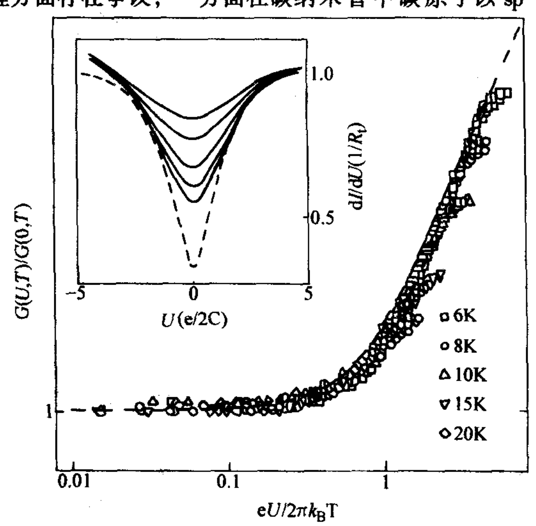


图 17.1-70 隧道电导 $G(U, T)/G(0, T)$ 的标度律

插图为隧道电导的原始数据。虚线为环境量子理论，取幂次 α = 0.27

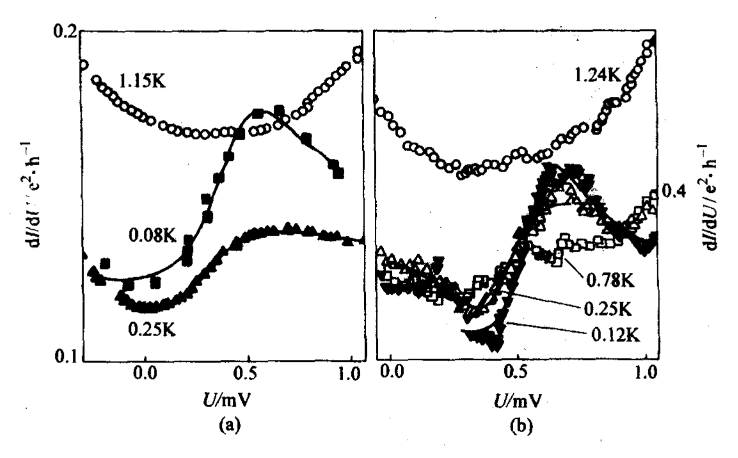


图 17.1-71 低温下具有 Fana 共振线型的隧道谱

(a) 和 (b) 分别取自两个不同的样品，实线是理论拟合曲线

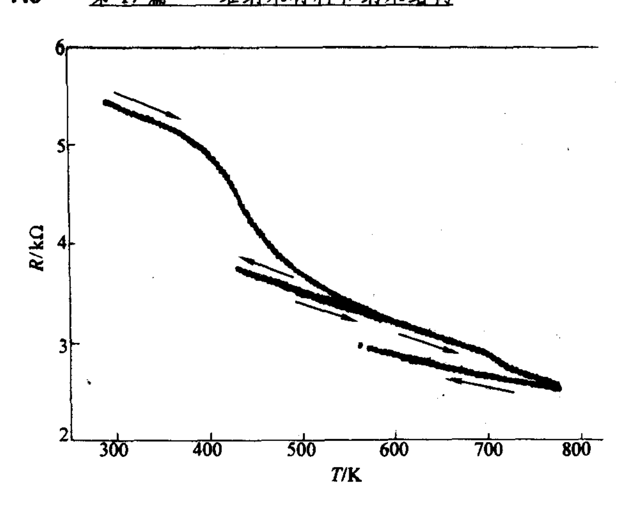


图 17.1-72　多层碳纳米管束在真空中升降温处理时电阻的温度关系，数字表示的是升温和降温的次序

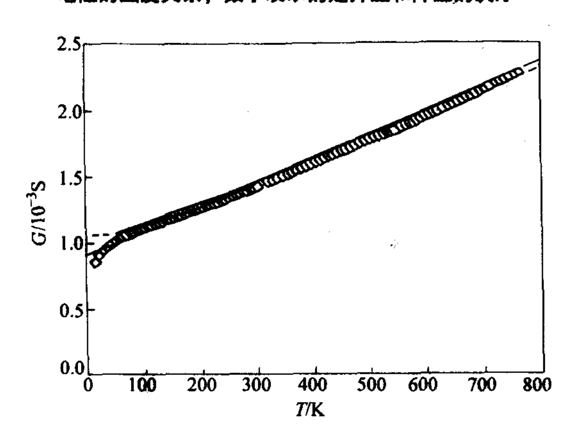


图 17.1-73　充分放气后多层碳纳米管束本征的电导温度关系
方块是实验数据，实线和点线是两种不同方法的拟合曲线

键，较石墨的 sp^2 成键更接近金刚石的 sp^3 成键，似乎碳纳米管更容易转变成金刚石；另一方面，碳纳米管的封闭式的管状结构，较石墨而言更难被压缩，因而有可能更难被转变成金刚石。因此需要对碳纳米管在高温高压下的的结构变化过程有更清晰的了解和认识。多层碳纳米管可以看作是无缝管状石墨原子层同轴套构而成，层间距比石墨的略大，而且层与层之间没有相对确定的位置，因而具有与石墨层间不一样的相互作用。而层间的相互作用对碳纳米管电子结构的影响一直是理论研究上的难点。如果能通过高压改变碳纳米管的层间距，在此基础上考察碳纳米管电子结构的变化，可能从实验上给出层间相互作用与电子结构之间的相互关系。

以下的工作是采用纯化的电弧放电法制备的多层碳纳米管作为研究对象，研究了碳纳米管的微结构、电阻和电容在高压下的行为。

3.5.1　碳纳米管的微结构在高压下的变化

高压实验是在金刚石对顶砧上进行的。金刚石对顶砧在蜗轮杆及杠杆系统的驱动下产生高压。金刚石压砧台面的直径为 300 μm，在封垫中打一个直径为 150 μm 的圆孔作为样品室。在北京中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室的多色 X 光源上进行原位高压能散 X 射线测量。X 射线光斑大小为 80 μm × 80 μm，衍射角为 7.462°，以 Pt 的衍射线为内标进行压力校准。一共进行了两次实验：第一次实验是先把压力慢慢加到 10.1 GPa，再慢慢卸压到零。然后再把压力升到 20.2 GPa，接着再卸压到零；第二次实验是直接把压力升到 50.7 GPa，接着卸压到零。在实验过程当中，通过 X 射线衍射记录碳纳米管的结构变化如图 17.1-74 和图 17.1-75 所示。

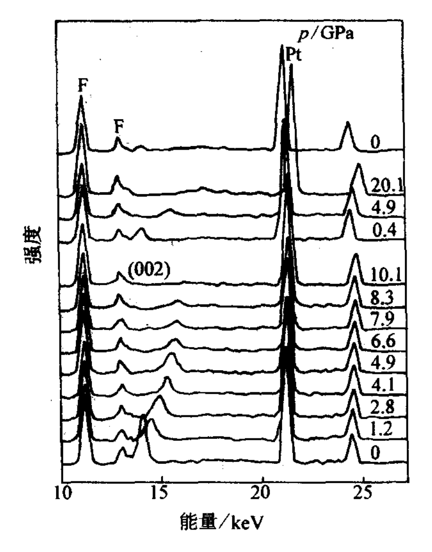


图 17.1-74　碳纳米管在不同压力下的能散 X 射线衍射谱（F 为荧光）

随着压力增加（图 17.1-74），碳纳米管的（002）峰向高能端移动，表明（002）面间距在压力作用下不断减少。当压力上升到 8 GPa 以上时，（002）峰变宽变弱，从碳纳米管的微观结构来看，表明碳纳米管的端面可能已经从圆形变成椭圆形，而且开始非晶化。当压力上升到 10.1 GPa，（002）峰几乎完全消失，部分碳纳米管非晶化。又继续加压到 20.1 GPa，（002）峰完全消失，这时碳纳米管大部分已经非晶化。当把压力直接加到最大 50.7 GPa 后，（002）峰完全消失，卸压后（002）峰没有恢复（图 17.1-75），说明碳纳米管一次性完全非晶化。图 17.1-76 给出了卸压后碳纳米管完全非晶化的形貌。所以，碳纳米管在加压后非晶化程度及其相变可逆性与压力的关系是，压力越大，非晶化越严重，结构相变的可逆性也就越小。

利用 Birch-Murnaghan 方程对实验数据进行拟合，得到碳纳米管的体弹性模量 K_0 = (54.3 + 3.2) GPa（当 K'_0 = 4.0 时）大于石墨的体弹性模量 K_0 = (49.5 + 3.0) GPa（当 K'_0 = 4.0 时）。表明管状结构的碳纳米管比石墨更难被压缩。

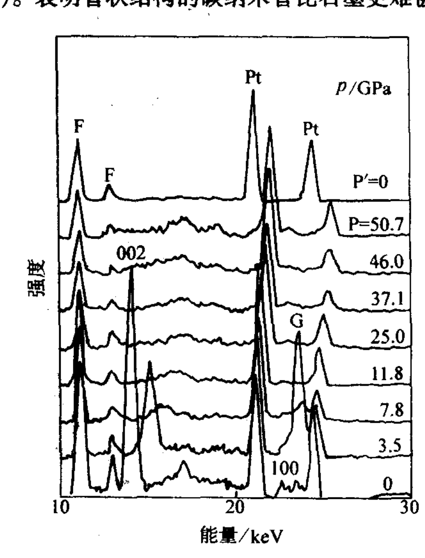


图 17.1-75　碳纳米管在不同压力下的能散 X 射线衍射谱（F 为荧光）

3.5.2　不同压力下碳纳米管的电阻和电容的变化

实验是在金刚石压砧上进行的，采用 ZL5 型智能 LCR 测量仪测量不同压力下样品的电阻和电容的变化，测量频率

为 1 kHz。实验前先在一定压力下（3.2 GPa）对样品进行预压，以消除样品中的空隙，然后再缓慢加压到 20 GPa，记录电阻和电容随压力的变化关系。

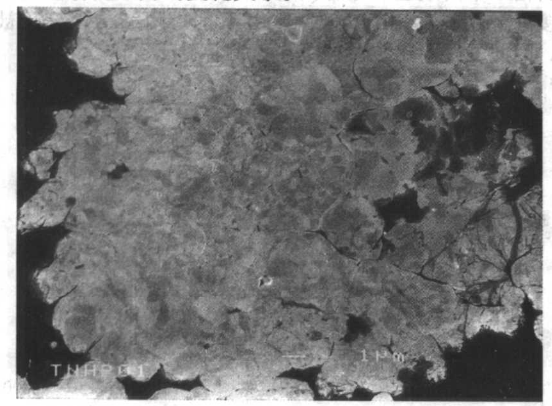
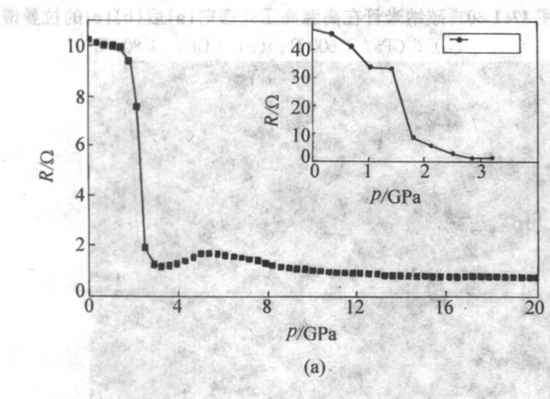


图 17.1-76 卸压后（50.7 GPa）碳纳米管非晶化形貌



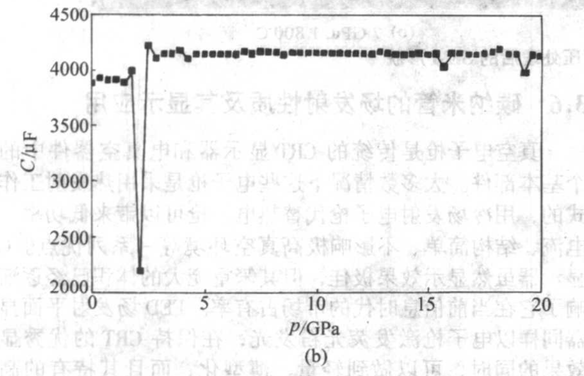


图 17.1-77 预压（插图）和第一次压缩碳纳米管的电阻（a）和电容（b）随压力的变化

图 17.1-77 为碳纳米管的电阻（a）和电容（b）随压力的变化曲线。在预压过程（见图 17.1-77a 插图）中，当压力到达 1.07 GPa 时，样品被压实，样品中的空隙基本上被消除。因此，在第一段压力范围内（0 ~ 1.43 GPa），碳纳米管的电子结构没有变化，对应于碳纳米管的微结构没有变化。在第二段压力范围内（1.43 ~ 3.21 GPa），碳纳米管的电阻急剧减少，而且基本上可以与这个压力段预压曲线重合。说明在这个压力范围内，碳纳米管的电子结构虽然发生明显变化，但这种变化带有可逆性（弹性形变），对应于碳纳米管的电容在 2.1 GPa 附近有一个突变。在第三段压力范围内（3.21 ~ 5.00 GPa），样品的电阻随压力的增加有所增加，说明样品中有一种新的引起样品电子结构变化的机制产生。在第四段压力范围内（5.00 ~ 20.0 GPa），样品的电阻又开始缓慢减少，在 5.00 GPa 的位置出现一个鼓包，可能与碳纳米管的非晶化过程相关联。

为了研究碳纳米管的电子结构和其微结构的对应关系，图 17.1-78 给出了碳纳米管在不同压力下的能散 X 射线衍射谱。当压力为 0.9 GPa 时，碳纳米管的微结构没有变化，因而电子结构也没有变化，对应第一压力范围内的电阻没有明显变化。当压力为 3.66 GPa 时，碳纳米管的（002）峰明显向高能端移动，说明在第二段压力范围内，碳纳米管在压力的作用下，层间距开始变小，而且开始变形，比如从圆形的截面变成椭圆形或者是多边形的截面，引起碳纳米管层间相互作用的增强、对称性降低，以及出现高曲率点，所有这些都会很显著地改变碳纳米管的电子结构。例如，（10，0）型碳纳米管的能隙为 0.82 eV，当碳纳米管的截面变成五边形时，其能隙理论值立即变为 0.01 eV。因此，此压力范围内电阻的变化是源于微结构的变化引起电子能隙结构的变化。当压力为 7.95 GPa 时，碳纳米管的（002）峰宽化变弱，说明此时大部分碳纳米管开始非晶化，因此，第三段压力范围内的电阻上升可归因于碳纳米管非晶化。第四段压力范围内的电阻随压力的变化关系趋向于非晶碳的行为。

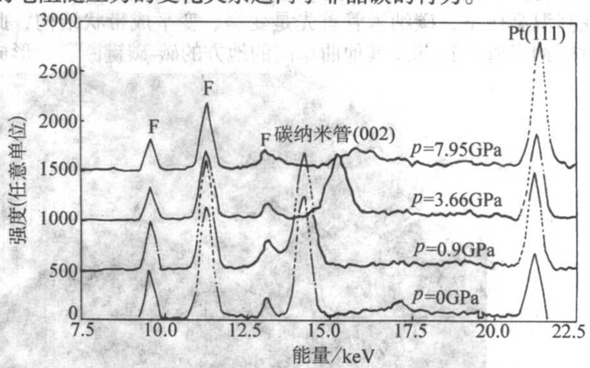


图 17.1-78 碳纳米管在不同压力下的能散 X 射线衍射谱

3.5.3 碳纳米管在高温高压下的相转变

高温高压实验是在一台 600 t 六面顶油压机上进行的。每次把大约 10 mg 的纯净的碳纳米管装入到 BN 样品室（直径为 4 mm）中，样品室上盖上镍基触媒片，再把 BN 样品室放到石墨炉中，然后把石墨炉放入到传压介质叶蜡石腔体中。为了便于比较，在一个石墨炉中，同时放入分别装有碳纳米管和石墨的的两个 BN 样品室。首先把压力加到给定的值，然后给石墨炉通电加热，保温一段时间后断电，再缓慢卸压到常压。高温高压实验一共进行了两次，一次是在加压到 6 GPa 后升温到 1 600 ℃，保温 7 s；第二次是加压到 7 GPa 后升温到 1 800 ℃，保温 7 s。

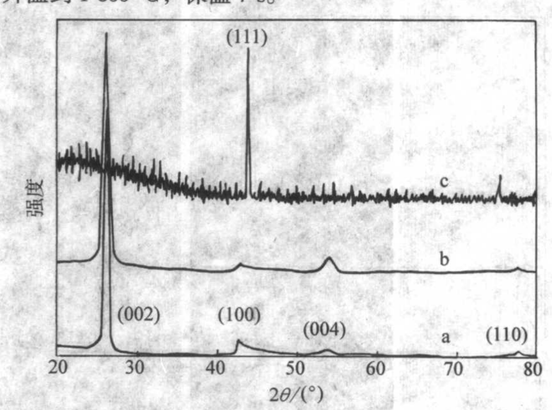


图 17.1-79 碳纳米管在高温高压处理前（a）后（b）（c）的 X 射线衍射谱 （b）6 GPa、1 600℃ （c）7 GPa、1 800℃

图 17.1-79 给出了碳纳米管在高温高压处理前后的 X 射线衍射谱。其中曲线 a 是高温高压处理前纯净碳纳米管的 X 射线衍射谱，与相关报道的结果一致。曲线 b 是碳纳米管经

过 6 GPa、1 600 ℃高温高压处理 7 s 后的 X 射线衍射谱，基本上与曲线 a 一致，只是衍射峰明显宽化。也就是说，经过（6 GPa，1 600℃）处理后，碳纳米管没有发生结构相变，只是结构和形状有些改变。曲线 c 是碳纳米管经过 7 GPa、1 800℃度高温高压处理 7 s 后的 X 射线衍射谱，表明碳纳米管基本上转变成金刚石。与碳纳米管高温高压处理前后的拉曼谱（图 17.1-80）的测量结果一致：碳纳米管在 6 GPa、1 600℃的条件下退火 7 s 没有发现有金刚石生成（曲线 b），D 峰明显增强，因此在这种情况下，只是碳纳米管的结构发生破坏引起结构缺陷增多，而没有发生向金刚石转化的相变。而碳纳米管在7 GPa、1 800℃的条件下退火 7 s 后就基本上转化成金刚石（曲线 c），碳纳米管的机构特征就基本失去了。为了进一步研究碳纳米管在高温高压的结构变化，实验采用了 SEM 和 TEM 对样品的形貌和微结构进行表征（图 17.1-81，图 17.1-82）。为了研究碳纳米管转化而成的金刚石的微结构特点，用王水和高氯酸去掉样品中的催化剂和未转变的碳，得到如图 17.1-83 所示的金刚石的形貌。实验结果表明，在高温高压下，碳纳米管首先是变扁、变平成带状结构，此时碳纳米管的顶端及其他曲率高的地方的碳-碳键断裂，形成石墨片状的结构。这些片状的结构在催化剂的作用下转变成金刚石。在金刚石的表面或内部往往还保留着碳纳米内部空心所留下来的痕迹。尽管碳纳米管弯曲的石墨层结构较石墨更接近金刚石的 sp^3 成键，但由于是封闭结构，难于被压缩，因此，并不比石墨容易转变成金刚石。

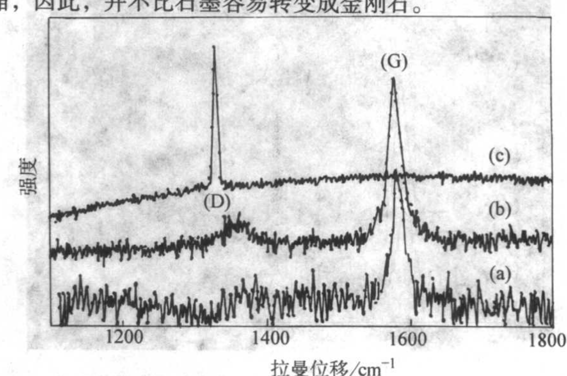
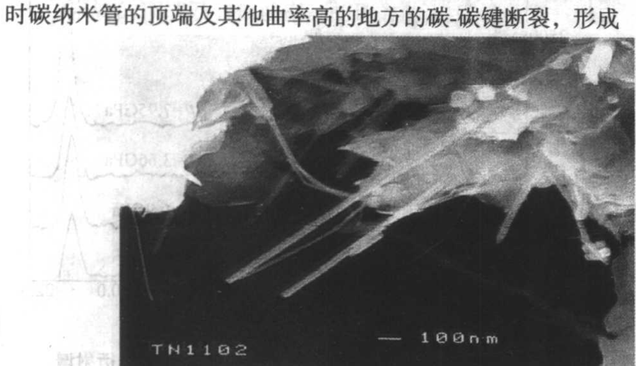
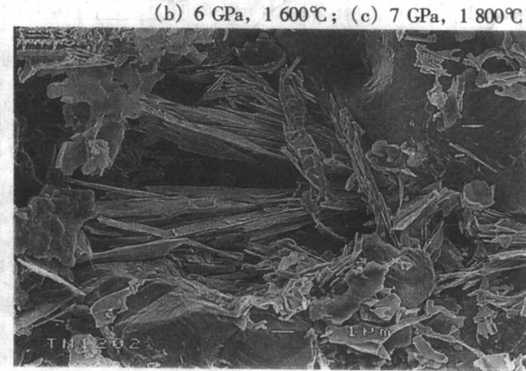


图 17.1-80 碳纳米管在高温高压处理前(a)后(b)(c)的拉曼谱
（b）6 GPa，1 600℃；（c）7 GPa，1 800℃



(a) 6 GPa, 1 600℃



(b) 7 GPa, 1 800℃

图 17.1-81 碳纳米管高温高压处理后的 SEM 形貌

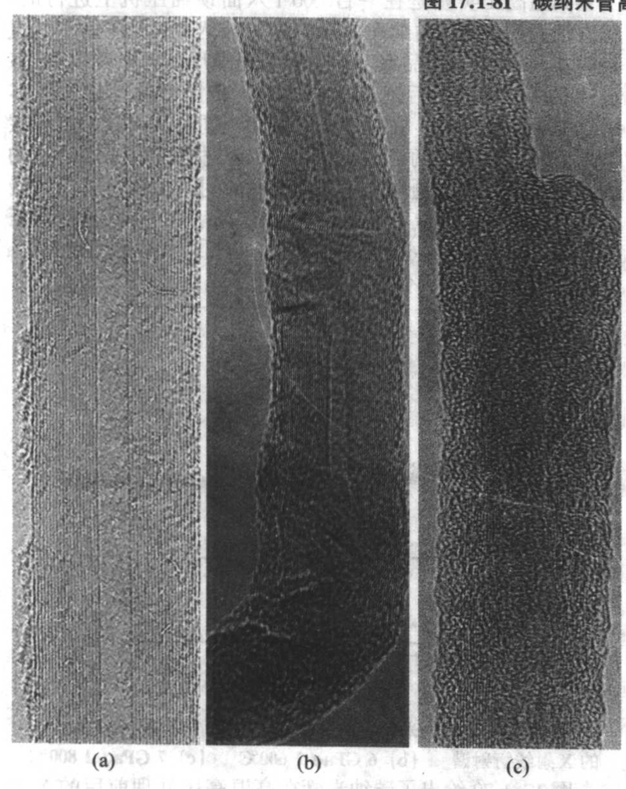


图 17.1-82 碳纳米管在高温高压处理前（a）后（b、c）的 TEM 照片

3.6 碳纳米管的场发射性质及其显示应用

真空电子枪是传统的 CRT 显示器和电真空器件中的一个基本部件。大多数情况下这些电子枪是采用热发射工作方式的，用冷场发射电子枪代替热电子枪可以带来低功率、强电流、结构简单、不影响极高真空环境等一系列优点。CRT 显示器虽然显示效果极佳，但其笨重庞大的体积已经逐渐影响了它在当前信息时代的市场占有率。FED 场发射平面显示器同样以电子枪激发荧光粉发光，在保持 CRT 的优秀显示效果的同时，可以做到轻量、薄型化，而且其特有的高亮度、低功率。Spindt 针尖场发射显示器是 FED 最早出现的原型，但由于其高昂的造价、易受真空残余气体影响失效等原因而未能达到实用化。自 1991 年 Iijima 教授发现碳纳米管以来，碳纳米管稳定完美的结构，纳米尺度的尖端，良好的导电和导热性能，使其成为极具潜力的场发射阴极材料。由于结构完美，碳纳米管能够耐受真空中离子的轰击，而且化学上也很稳定，不易受残余气体的影响而“中毒”失效；纳米尺度的尖端提供了极高的场发射增强因子，较低的开启电压下即可发射电流；良好的导电和导热性使得碳纳米管阴极可以承受高强度的场发射电流而不损坏。随着碳纳米管可控生长技术的发展，CVD 方法已经可以在基片上生长出垂直排列的碳纳米管阵列，其位置和高度都可受控，利用光刻等方法沉积催化剂图形后可以进一步生长出需要的碳纳米管阴极。丝网印刷技术也被用来制造碳纳米管阴极，应用于大尺寸的场发射平面显示器原型上。制备碳纳米管阴极的技术相对来说成本是比较低廉的，这为碳纳米管在平面显示领域的应用提供了有力的支持。



针对碳纳米管在平面显示方面的应用，解等做了一些初步的研究，在此简述如下。

碳纳米管的开启电压，文献中报道一般在 1 ~ 2 V/μm，进一步降低开启电压到集成电路可控制的范围（约 100 V 以下），对于场发射应用具有实际意义。实验采用掺钾的方法测量了单根多壁碳纳米管在掺杂前后的场发射性质，发现给碳纳米管掺杂钾元素可以明显降低其场发射开启电压，而且这一性质在持续发射电流后仍能够部分保持。



(a) (b)

图 17.1-83 碳纳米管转化的金刚石的低（a）高（b）倍 SEM 图像

实验装置如图 17.1-84 所示，一根碳纳米管被粘在钨针尖上作为阴极（图 17.1-85），阳极板距离碳纳米管针尖有 300 μm 的间距，阴极附近有一个加热器，其上放了数毫克的金属钾，整个装置放置在真空腔中。当真空抽到 5×10^{-5} Pa时，首先测量了碳纳米管的场发射 *I-U* 曲线，如图 17.1-86 左侧曲线 1 所示，在 0.1 nA 下开启电压为 143 V。停止测量，加热钾源使真空度维持在 5×10^{-4} Pa 1 h，停止加热，待真空恢复到 5×10^{-5} Pa 后，测量 *I-U* 曲线，发现开启电压降到了 76 V。随后碳纳米管被维持在 95 V 下持续发射电流 4 min，期间发射电流从 2.5 nA 下降到了 60 pA，持续发射后的场发射 *I-U* 曲线如图 17.1-86 的曲线 3 所示，开启电压有所回升。接下来令碳纳米管在 163 V 电压下持续发射10 min以期蒸发掉残余的钾，发射电流为 1.2 μA 并且 10 min 内不衰减。发射后测量 *I-U*曲线得到图 17.1-86 中的曲线 4，此时开启电压已经回升到一个稳定的值，即使打开真空腔暴露大气 2 h 后仍然不变。分析实验结果认为，碳纳米管的开启电压的降低是由碳纳米管端部功函数减小造成的。当碳纳米管端部吸附钾原子之后，功函数就不断减小。最后碳纳米管端部吸附了足够多的钾，功函数就等于钾的功函数。这时场发射曲线就不再发生变化了。长时间发射或暴露大气后，可能仍有部分钾以元素或氧化物的形式附着在碳纳米管上，使碳纳米管的场发射开启电压比掺钾之间低。

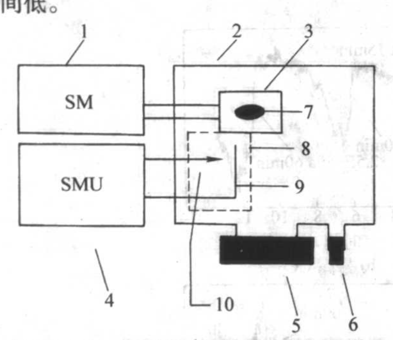


图 17.1-84 掺钾碳纳米管场发射测量装置

1—加热电源；2—真空腔；3—加热器；4—测量源表；5—涡轮分子泵；6—真空规管；7—钾；8—场发射装置；9—阳极；10—阴极（粘在钨针尖上的碳纳米管）

实验利用取向开口的多层碳纳米管列阵（如图 17.1-87 所示），发射面积为 4.62 mm^2，该样品的点燃电压和阈值电压分别为 0.75 ~ 0.89 V/m 和 2.14 ~ 2.32 V/m（见图 17.1-88）。与其他碳纳米管膜的场发射结果进行了比较（见表 17.1-6）。该实验的多层碳纳米管列阵的点燃电压较低（0.89 V/m），电流密度较高（10 mA/cm^2），阈值电压较低（2.3 V/μm）。开口碳纳米管比封闭碳纳米管具有更好的场发射特性，有望在新一代冷阴极平面显示器中得到应用。目前待解决的问题是制备出



图 17.1-85 粘在钨针尖上的单根碳纳米管（SEM 照片）

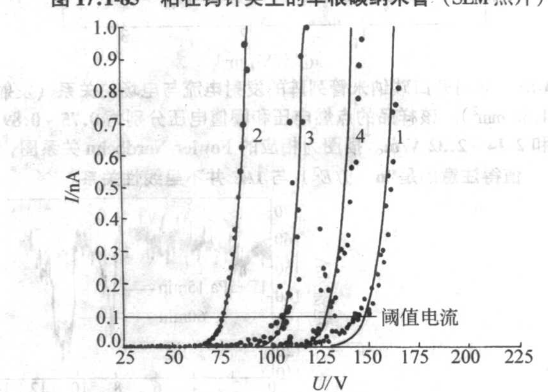
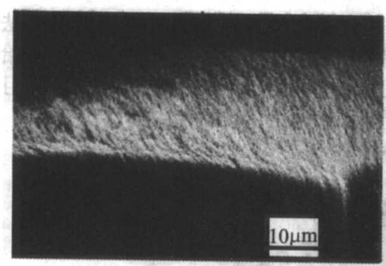


图 17.1-86 碳纳米管掺钾前后的场发射 *I-U* 曲线及其 Fowler – Nordheim 拟合

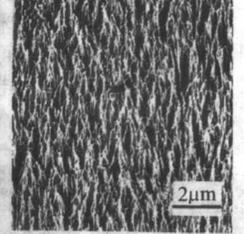
1—掺钾前；2—掺钾后；3—95 V 下持续发射后；4—163 V 下持续发射后

更大面积的有序的开口的碳纳米管阵列（<1 cm^2）。

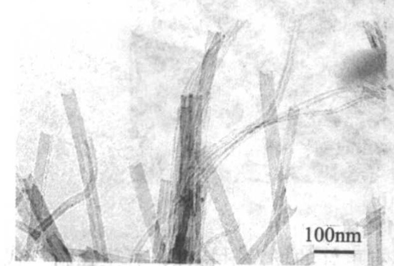
场致电子发射材料的寿命以及发射性能的好坏与工作的真空度和气体成分有关，碳纳米管的场发射性质也不例外。因此该实验研究了含碳气氛下多壁碳纳米管阵列场发射电流的变化（图 17.1-89）。实验选择了四种含碳气体：一氧化碳、二氧化碳、甲烷和乙烯。前两种含碳气体在真空残余气氛中可以出现，后两种气体是化学气相沉积方法生长碳纳米管的常用气体。实验中发现碳纳米管暴露于 10^{-5} Pa 的 CO 和 CO_2 气氛下发射电流急剧下降，并且随暴露压强和时间的增加电流减小值从 22% 变化到 49%。这种电流下降在真空恢复到原



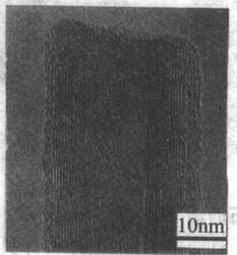
(a) 碳纳米管列阵底部的低倍SEM图像；



(b) 高倍SEM图像；



(c) 低倍SEM图像；



(d) 单根多层碳纳米管的HRTEM图像

图 17.1-87 取向开口的多层碳纳米管列阵

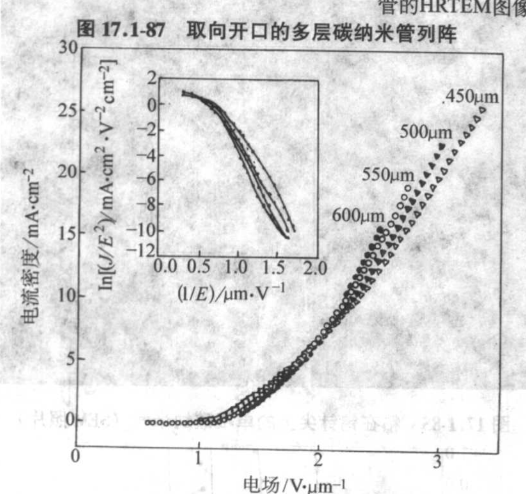
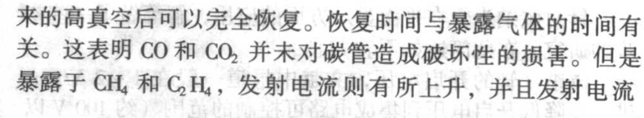


图 17.1-88 取向开口碳纳米管列阵的发射电流与电场的关系（发射面积 4.62 mm^2）。**该样品的点燃电压和阈值电压分别为 0.75～0.89 V/m 和 2.14～2.32 V/m。插图为相应的 Fowler-Nordheim 关系图，值得注意的是 ln（J/E^2）与 $1/E$ 并不呈线性关系**



来的高真空后可以完全恢复。恢复时间与暴露气体的时间有关。这表明 CO 和 CO_2 并未对碳管造成破坏性的损害。但是暴露于 CH_4 和 C_2H_4，发射电流则有所上升，并且发射电流稳定性变差。恢复到高真空后，发射电流不能恢复到暴露气氛前的值。分析原因，可能是气体对碳纳米管造成了不能恢复的损害，比如碳纳米管结构受到破坏等。暴露于气体后扫描电子显微镜下观察碳纳米管没有发现明显的变化（图 17.1-90）。进一步了解碳纳米管与气体的相互作用还需要做更多的实验。

表 17.1-6 各种碳纳米管膜场发射的平均点燃电压（E_{to}）和阈值电压（E_{thr}）

发射器	E_{to}/V·μm^{-1}	E_{thr}/V·μm^{-1}
其他组和解思深小组合成的碳纳米管研测的值		
电弧 SWNT 膜	2.8	5.2
	>1.7	6.5
电弧 MWNT 膜	4.0	6.5
	2.6	4.6
催化 MWNT 膜	4.8	6.5
催化 MWNT 阵列	>2	4.8
解等合成的开口 MWNT 阵列	0.8	2.3
各种钻石发射器所测的值		
未掺杂的缺陷钻石	>22	≫50
B 掺杂的钻石	>16	≫30
Cs 覆盖的钻石	10	28
Au 覆盖的钻石	3	>22
N 掺杂的钻石	1.5	>12
纳米结构的钻石	>1.5	4.9

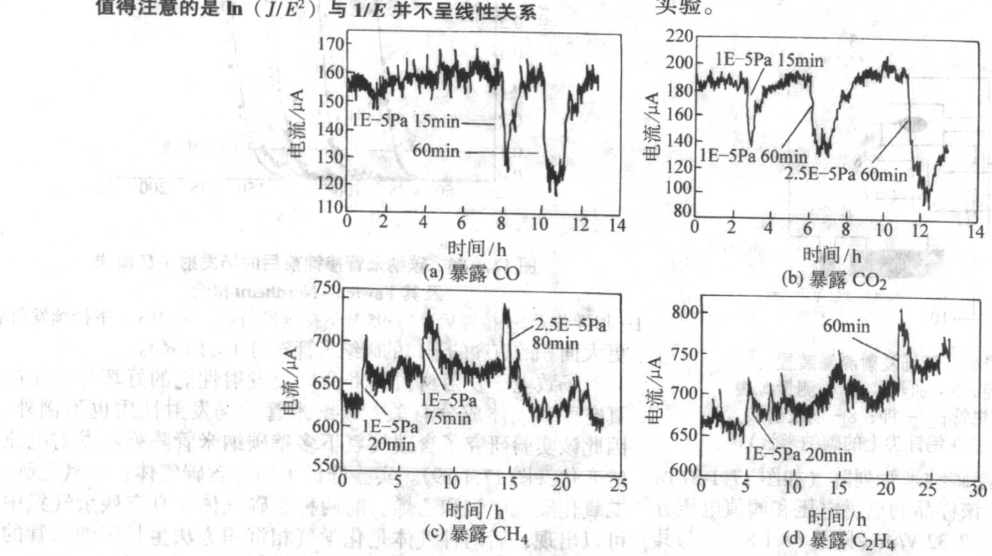
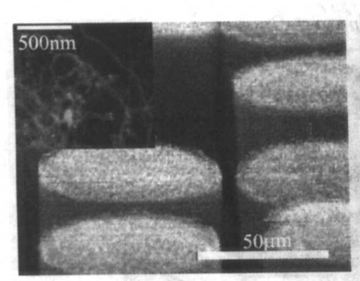
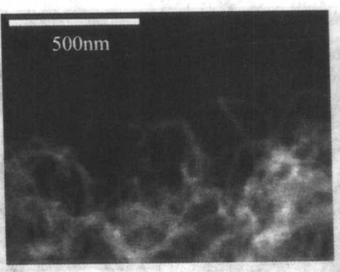


图 17.1-89 碳纳米管场发射电流随真空残余气体的影响







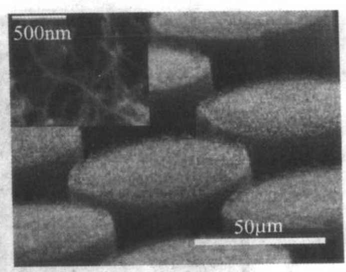


图 17.1-90　从左至右依次为：碳纳米管阵列暴露气体之前的 SEM 照片、CO_2 后的 SEM 照片、暴露 CH_4 和 C_2H_4 后的 SEM 照片

用 CVD 方法在基底上生长的碳纳米管阵列具有良好的场发射性质。其测试的结果，80 μm 见方的碳纳米管阵列样品，不经任何处理，在 2 V/μm 的场强下即可发射数百微安的电流，足够场发射平面显示器件应用。在 10^{-6} Pa 真空下，碳纳米管阵列连续发射 500 μA 电流 100 h 也未见明显的衰减（图 17.1-91）。实验所用硅片上生长的碳纳米管阵列制作了场发射像素管和平面显示器原型，初步测试发光效果良好（图 17.1-92）。如前所述，CVD 生长的碳纳米管阵列阴极不仅场发射性能优良，而且生长工艺简单，相对印刷性的碳纳米管阴极来说成本更加低廉。根据 Photo Research 公司的预测，如果碳纳米管能够成功地应用于大面积平面显示器，有望将显示器的市场价格降到$ 10/ in 的程度。韩国、日本、美国和我国台湾地区都在研制碳纳米管场发射平面显示器，有的已经推出了 40 ~ 50 in 的样机，由于生产线和工艺兼容等原因，大部分公司都采用印刷工艺来制造。解等在碳纳米管阵列的可控生长技术方面已经有了多年的积累，目前正加紧场发射平面显示器原型的研制，希望能够在不久的将来，把科研成果切实地转化为生产力。

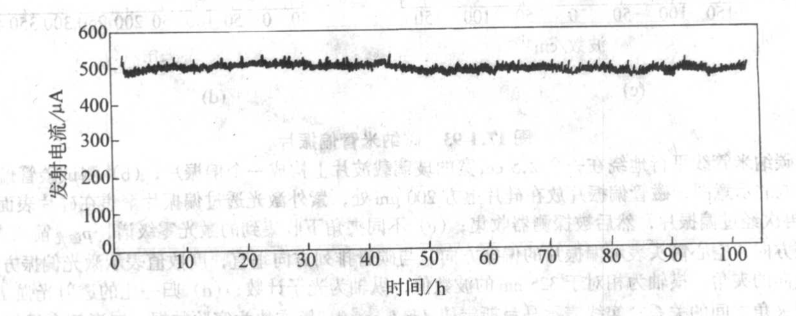


图 17.1-91　100 h 碳纳米管场发射寿命

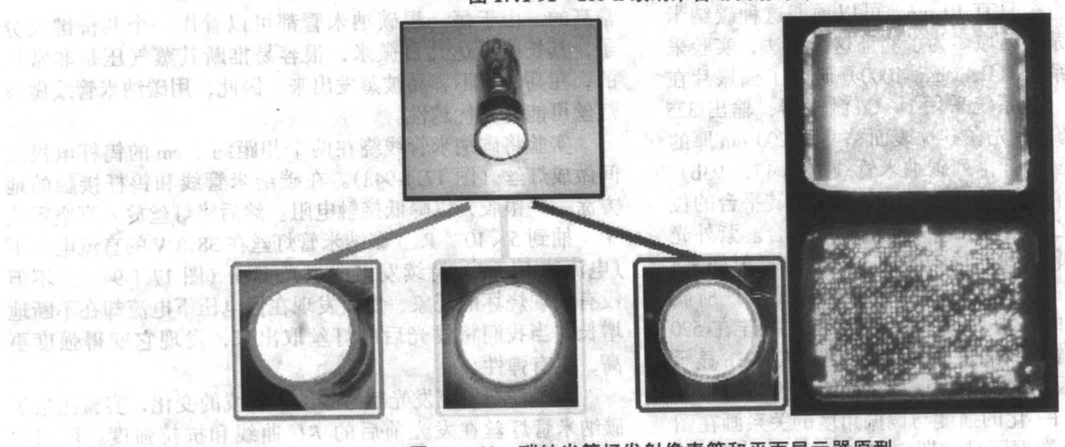


图 17.1-92　碳纳米管场发射像素管和平面显示器原型

3.7　碳纳米管的应用

清华大学范守善院士的研究组利用现有的技术发展出拉制碳纳米管线的工艺和装置，将纯的碳纳米管线连续地从超顺排的碳纳米管阵列（见图 17.1-26、图 17.1-27）中拉出来，如同蚕茧抽丝一般，形成连续的碳纳米管线。他们将这种碳纳米管线平行排列起来，可以构成工作在紫外区域的偏振片。还可以将这种碳纳米管线用作白炽灯的灯丝，仅需很小的功率就可以发出白炽光。进一步，这种碳纳米管线经过高温处理后，强度和导电性都得到增强，这将使碳纳米管线在宏观领域得到更多的应用。

3.7.1　连续碳纳米管线的应用：紫外偏振片

以前的一些工作表明，一维的纳米管或纳米线对不同偏振方向的光有不同的吸收能力。偏振方向垂直于纳米管或线的轴向的光不会被吸收；而偏振方向平行于纳米管或线方向的光则被吸收掉。这样，将碳纳米管沿一定的方向排列起来，就可以构成偏振片。从图 17.1-26b 中可以看出来，所制备纳米管线是由几乎平行排列的碳纳米管组成的。所以只需将碳纳米管线平行排列起来，就可以做成偏振片。图 17.1-93a 显示的就是将碳纳米管线平行排列在一个玻璃片上构成的偏振片。当我们通过这个偏振片看一个偏振光源时，随着碳纳米管偏振片的旋转角度不同，透过的光强也发生强弱变化，碳纳米管偏振片的起偏方向与碳纳米管线的轴线方向垂直。

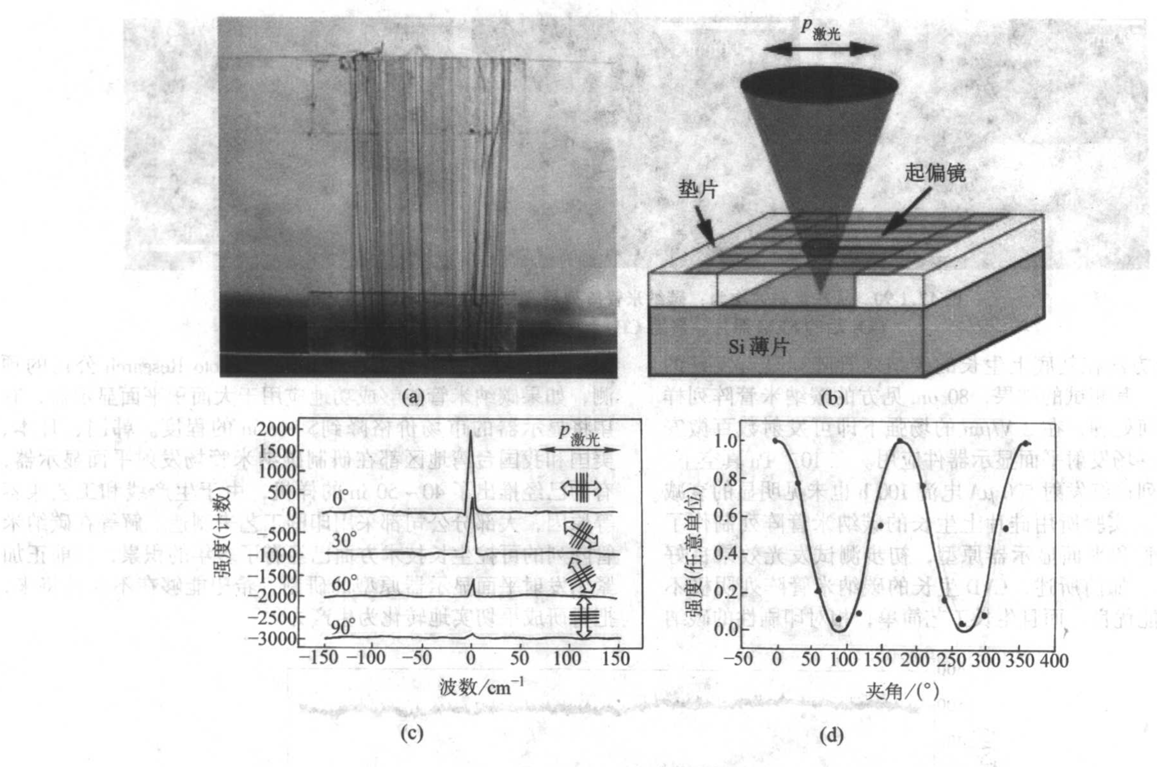


图 17.1-93 碳纳米管偏振片

(a) 将碳纳米管线平行地绕在一个2.5 cm宽的玻璃载波片上构成一个偏振片；(b) 测试碳管偏振片的偏振性能的示意图，磁管偏振片放在硅片上方200 μm处，紫外激光透过偏振片聚焦在硅片表面后被反射回来再次经过偏振片，然后被探测器收集；(c) 不同夹角下收集到的激光零级谱，$p_{激光}$箭头方向表示激光的偏振方向，空心箭头表示偏振片的偏振方向，与碳管排列方向垂直，度数值表示激光偏振方向与偏振片起偏方向的夹角；横轴为相对于325 nm的波数值，纵轴为光子计数；(d) 归一化的透射光强 I/I_{max} 与夹角之间的关系；实线表示马吕斯定律 $I=I_0\cos^2\theta$，黑方块为实验数据，二者符合很好

由于碳纳米管的直径只有10 μm，可以预期这种碳纳米管偏振片可以工作在紫外区域。为了验证这个想法，实验采用紫外共焦微区拉曼系统（Renishaw 1000）研究了偏振片在紫外区域的偏振特性。该系统采用He-Cd激光器，输出325 μm波长的紫外偏振光。首先在硅片表面粘两片200 μm厚的垫片，在两个垫片上面平行排列碳纳米管线（图17.1-93b）。再将整个样品放在一个旋转平台上。仔细调节旋转平台的位置，使旋转平台的中心与显微光学系统的轴线重合。紫外光透过碳纳米管偏振片聚焦到硅片的表面，然后被反射回来，再次经过偏振片，最后被CCD探测器收集。为了保证所收集到的光都是从硅表面反射回来的，实验中采用硅在520 cm^{-1}处的拉曼峰最强作为聚焦最好的判据。图17.1-93c显示的是不同偏振角度下反射光的谱。谱峰用高斯线性进行拟合得到峰位和强度值。归一化的强度与偏振角度的关系画在图17.1-93d中。这些实验数据同马吕斯定律 $I=I_0\cos^2\theta$ 符合得很好，计算出来的偏振度是 $P=(I_{max}-I_{min})/(I_{max}+I_{min})=0.92$。这说明碳纳米管偏振片有可能成为紫外偏振晶体的很好的替代品。

3.7.2 连续碳纳米管线的应用：白炽灯丝

我们知道，灯丝发光近似遵守黑体辐射定律的。根据黑体辐射定律，物体温度越高，其发光强度谱的最大值点越向短波长方向移动。温度越高，发出的可见光成分越多，用于照明的效率越高，因此灯丝应该选熔点尽量高的物质。由于石墨是熔点最高的物质，所以爱迪生最早发明电灯时，灯丝就是将日本京都竹子的纤维炭化成碳纤维后绕制而成。但由于碳纤维是由很多小的石墨片组成，在高温时，这些小石墨片能被蒸发出来，因此这种灯丝的寿命都比较短，最终被钨丝所替代。碳纳米管具有类似石墨的结构，因此熔点也是非常高的。由于每一根碳纳米管都可以看作一个共价键大分子，其长度可达几百微米，很容易推断其蒸气压是非常低的，在高温下不容易被蒸发出来。因此，用碳纳米管线做成灯丝可能有其优越性。

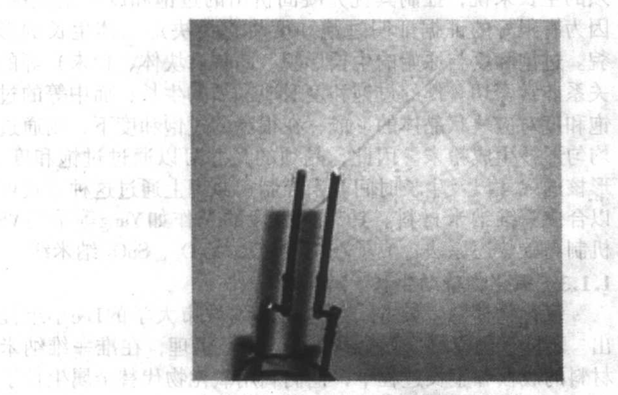
实验将碳纳米管线绕在两个相距约1 cm的钨杆电极之间做成灯丝（图17.1-94a）。在碳纳米管线和钨杆接触的地方涂一些银胶，以降低接触电阻。然后将灯丝放入真空系统中，抽到 5×10^{-3} Pa。碳纳米管灯丝在38.8 V的直流电压下（电流约10 mA）持续发出白炽光11 h（图17.1-94b），不但没有出现烧坏的现象，反而发现在恒电压下电流却在不断地增长。当我们将发光后的灯丝取出来，发现它变得强度更高，更有弹性。

为了仔细研究发光前后碳纳米管线的变化，实验测量了碳纳米管灯丝在发光前后的 *I-U* 曲线和抗拉强度。可以发现，经过发光过程中的高温处理，线的强度和导电性都得到很大程度的改善。用 Keithley 237 系统测量碳纳米管线的 *I-U* 曲线，图17.1-94d显示的是一根未经热处理的线在真空中的 *I-U* 曲线。然后对该线加以固定电压进行热处理。加50 V电压，3 h后再测 *I-U* 曲线，与原来的曲线没有变化。当加70 V电压时，发现流经碳纳米管线的电流随时间的延长持续地增长（图17.1-94c）。3 h后，电流已经增长了13%，这时去掉电压将线冷却到室温再测 *I-U* 曲线（图17.1-94d）。由 *I-U* 曲线可以估算出，经过70 V处理过的线，电导率增长了13%。同时也注意到，*I-U* 曲线是非线性的，这可能是由于真空中碳管散热慢，导致测量过程中碳管升温而引起的。实验还测量了热处理前后碳纳米管线的抗拉强度。拉断该线的力由处理之前的1 mN升至热处理之后的6.4 mN，这表明经过热处理之后，抗拉强度至少提高了6倍。导电性

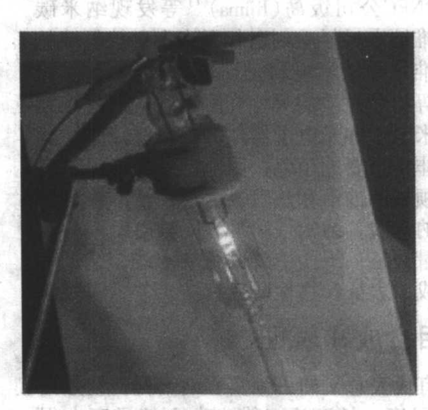


和抗拉强度的增强意味着经过高温处理后，碳纳米管线发生了某些结构上的变化。这是由于在碳纳米管的连接处发生了焊接的效果，因为这些连接处的电阻率高，与此相应在通电流的过程中局部温度高。

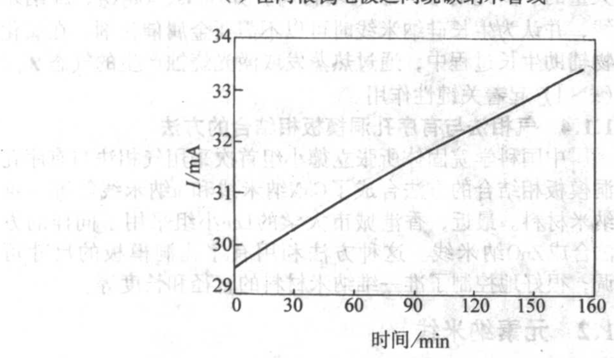
综上所述，清华大学开发了一种可控生长超顺排碳纳米管阵列的方法，利用这种阵列可以很容易地制备纯的连续碳纳米管线，这种碳管线可以用来构建白炽灯丝、紫外偏振片等。可以想象，这种纯的碳纳米管线，尤其是经过适当的热处理之后，可以织成各种各样用途的宏观物体，例如防电磁辐射材料、防弹衣等，以实现碳纳米管在宏观尺度的应用。



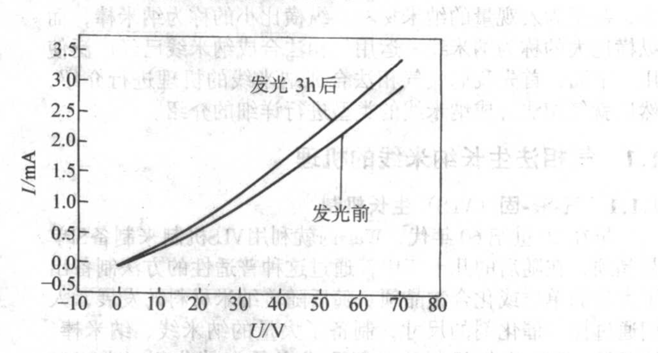
(a) 在两根钨电极之间绕碳纳米管线



(b) 碳纳米管线发出白炽光



(c) 在一根碳管线两端加上70V直流电压后电流随时间的变化规律



(d) 图c中碳管线发光3h前、后的电流－电压曲线

图 17.1-94　碳纳米管白炽灯丝

编写：张立德（中国科学院固体物理研究所）
解思深（中国科学院物理研究所）



第2章　纳米线和纳米带的制备、表征

自从1991年日本NEC公司饭岛(Iijima)[1]等发现纳米碳管以来，其他的准一维纳米材料立刻引起了许多科技领域的科学家们极大关注。准一维纳米材料是研究电子传输行为、光学特性和力学性能等物理性质的尺寸和维度效应的理想系统。它们将在构筑纳米电子和光电子器件等集成线路和功能性元件的进程中充当非常重要的角色，因此准一维纳米材料是当前纳米材料科学领域的前沿和热点。目前关于准一维纳米材料，如纳米管、纳米线、纳米带和纳米同轴电缆等的制备和性能研究已有大量报道，下面主要介绍纳米线、纳米带和纳米同轴电缆的合成、表征和物性研究。

1　纳米线的气相合成和表征

研究最多、最具有代表意义的一维实心纳米材料就是指在二维方向上为纳米尺度，长度比二维方向上的尺度大得多，甚至为宏观量的纳米材料。纵横比小的称为纳米棒，而纵横比大的称为纳米线。运用气相法合成纳米线已经广泛使用。下面，首先我们就气相法合成纳米线的机理进行介绍，然后就气相法合成纳米线的类型进行详细的介绍。

1.1　气相法生长纳米线的机理

1.1.1　气-液-固（VLS）生长机制

早在20世纪60年代，Wagner就利用VLS机制来制备Si单晶晶须，在随后的几十年中，通过这种普适性的方法制备出了大量的单质或化合物晶须。随后随着纳米材料的发展，人们通过控制催化剂的尺寸，制备了大量的纳米线、纳米棒、纳米管。VLS生长机制的一般要求必须有催化剂（也叫触媒）的存在，在适宜的温度下，催化剂能与生长材料的组元互熔并形成液态的共熔物，生长材料的组元不断地从气相中获得，当液态中溶质组元达到过饱和后，晶须将沿着固-液界面择优方向析出，长成线状晶体。图17.2-1示意地说明了运用催化剂生长纳米线的过程。很显然，催化剂的尺寸将在很大程度上控制所生长晶须的尺寸。实验证明这种生长机制可用来制备大量的单质、二元化合物甚至更复杂成分的单晶，而且该方法生长的单晶基本上无位错，生长速度快。人们通过控制催化剂的尺寸制备出了大量的准一维纳米材料。如Fe、Au催化合成了半导体纳米线Si、Ge，Ⅱ-Ⅵ族和Ⅲ-Ⅴ纳米线；Au、Ga催化合成了氧化物准一维纳米材料等。

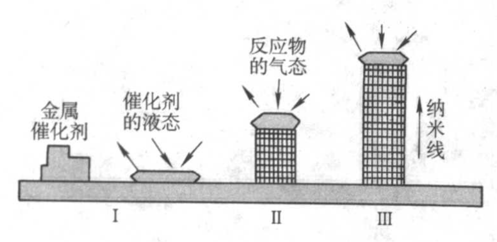


图17.2-1　催化生长纳米线的过程

1.1.2　气-固（VS）生长法

除了VLS机制外，另外一种VS机制也经常被人们用来制备纳米线。在VS过程中，首先是通过热蒸发、化学还原、气相反应产生气体，随后该气体被传输并沉积在基底上。这种生长的晶须方式经常被解释为以液固界面上微观缺陷（位错、孪晶等）为形核中心生长出一维材料。然而对大多数晶须的生长来说，控制其优先凝固析出的过饱和度才是关键，因为有很好的证据证明过饱和度将直接决定晶体生长的形貌。过饱和度与原始的生长形貌（晶须、块体、粉末）等的关系非常密切。低的过饱和度对应晶须的生长；而中等的过饱和度对应块状晶体的形成；在很高的过饱和度下，则通过均匀形核生成粉末。因此，晶须的尺寸可以通过过饱和度、形核的尺寸以及生长时间等来控制。原理上通过这种方式可以合成一维纳米材料。具有代表性的工作如Yang等采用VS机制与碳热还原法合成了ZnO、MgO、Al_2O_3、SnO_2纳米线。

1.1.3　氧化物辅助生长

氧化物辅助生长方式最先由香港城市大学的Lee小组提出。不同于通常的金属催化的VLS生长机理，在准一维纳米材料的成核和生长过程中，他们利用氧化物代替金属生长了大量的、高纯的准一维纳米材料，如GaAs、Ga_2O_3、Si纳米线，并认为生长硅纳米线时可以不需要金属催化剂。在氧化物辅助生长过程中，通过热蒸发或激光烧蚀产生的气态Si_xO（$x>1$）起着关键性作用。

1.1.4　气相法与有序孔洞模板相结合的方法

中国科学院固体所张立德小组首次采用气相法与有序孔洞模板相结合的方法合成了GaN纳米线和Si纳米线等准一维纳米材料。最近，香港城市大学的Lee小组采用了同样的方法合成ZnO纳米线。这种方法利用有序孔洞模板的尺寸可调，很好地控制了准一维纳米材料的直径和长度等。

1.2　元素纳米线

近年来，经过各国科学家们的不断努力探索，已成功地利用气相法制备出各种金属纳米线，如Si、Ge、B和Zn等金属纳米线。下面以介绍Si纳米线阵列的生长为例。

1998年，北京大学俞大鹏教授等采用准分子脉冲激光蒸镀的方法，使用波长为248 nm的准分子脉冲激光束对Si粉（含有杂质Fe）与Ni、Co粉的混合粉末靶进行轰击，获得了直径为（15±3）nm、长度从几十微米到上百微米的Si纳米线。高分辨电镜分析表明，这种Si纳米线中含有大量的微孪晶、堆垛层错以及小角晶界，这些缺陷的存在对Si纳米线的形成起到重要作用。此外，他们还用简单物理蒸发法，也获得了Si纳米线。

中国科学院固体所张立德等采用气相法与有序孔洞模板相结合的方法合成了高度有序的Si纳米线阵列，对于硅纳米线性能的研究及相关功能器件的开发意义重大。在Al_2O_3有序阵列模板基础上，合成Si纳米线有序阵列的制备过程可分为两个步骤：首先采用交流电化学沉积的方法在Al_2O_3模板孔的底部引入Au纳米颗粒，作为催化剂；然后采用气相法，在模板孔中纳米催化剂表面生长Si纳米线，由于Al_2O_3模板的限域作用，从而形成Si纳米线有序阵列，Si纳米线的直径与长度，可通过模板孔径大小及反应时间控制。采用交流电化学沉积的方法组装Au纳米催化剂，所用电源为交流变频稳压电流，工作频率为60 Hz，工作电压为15 V，电解液为2.5 g/L $AuCl_3$溶液，pH值为2.5。反应在管式炉中进行。首先将已组装催化剂的Al_2O_3模板放置在管式炉中部的刚玉坩埚内，打开机械泵将石英管的真空度抽至133.3×10^{-3} Pa，然后通入N_2，再将管内真空度抽至133.3×10^{-3} Pa，反复三次，再通入H_2，使得N_2与H_2的流量比为10:1，调节石英管内的真空度，使得N_2与H_2混合气体的总流量为

$100\ cm^3/min$。通过硅碳棒加热，使得反应系统在500℃下还原2 h，最后将炉温升至540℃，通入SiH_4与N_2混合气体来生长Si纳米线，反应时工作压力为20 kPa，SiH_4与N_2的体积比为1:10，流速为$120\ cm^3/min$。

为了进行SEM（JEOL JSM－6700F）观察，将浓度为5%（质量分数）的NaOH溶液滴在一小片样品上，腐蚀5～10 min，就可以去掉模板中的Al_2O_3，然后用去离子水将腐蚀过的样品反复冲洗几次，再在空气中晾干。以此来观察模板中沉积的Si纳米线阵列的顶部或截面形貌像。为了提高样品的导电性，张等用真空蒸镀设备在处理完毕的样品表面镀上一层金膜。利用透射电镜（TEM）（JEOL JEM－200CX，200 kV）来观察从模板中分离出来的半导体纳米线形貌。首先取一小块沉积有半导体纳米线的模板，放入浓度为5%（质量分数）的NaOH溶液中，待大部分模板都溶掉后，置于研钵中，再滴一些酒精研磨。然后取数滴研磨后的酒精溶液滴在覆盖有碳膜的铜网上用于电镜观察。

图17.2-2为在孔径为38 nm的Al_2O_3有序模板中合成出的有序Si纳米线阵列的扫描电镜（SEM）图，图17.2-2a、图17.2-2b分别为顶视图和斜视图，从图中可以看出Si纳米线阵列保持了模板的有序性，直径均匀，表面光滑；图17.2-2c为截面图，可以看出由于催化剂在每个孔中的均匀分布，Si纳米线充满了每个孔的通道，有些纳米线由于模板的溶解，已被分离出来，Si纳米线的长度约为10 μm。为了进一步研究Si纳米线的结构，采用高分辨透射电镜（HRTEM）对Si纳米线的结构进行了观察，结果显示了Si纳米线具有单晶结构。Si纳米线的HRTEM晶格像（图17.2-2d）清晰地显示出单晶Si纳米线的（110）晶面，晶面间距为0.384 nm，此数据与大块硅的值相一致。Si纳米线的生长机制可以用VLS机制来解释，即SiH_4受热分解后产生的Si原子通过扩散进入Al_2O_3模板的纳米通道，并在Au纳米颗粒中溶解，达到饱和后，开始析出Si晶核，然后出现Si纳米线的外延生长。由于Al_2O_3模板的限域作用，Si纳米线沿着模板通道方向生长。

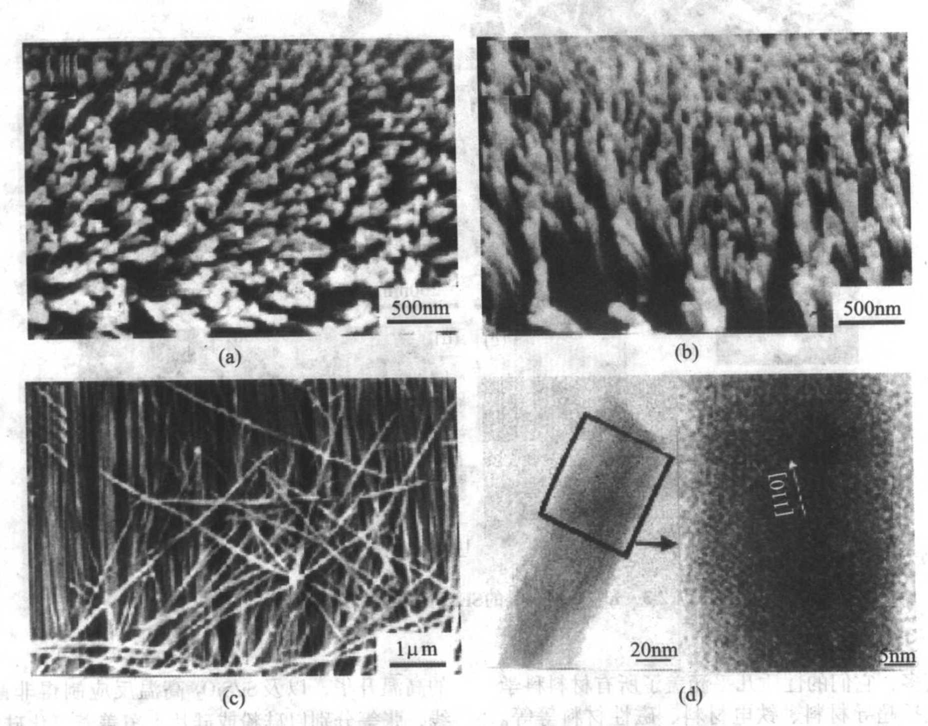


图17.2-2　有序Si纳米线阵列的SEM形貌像和HRTEM晶格像

1.3　二元化合物纳米线

二元化合物纳米线主要包括氧化物纳米线、氮化物纳米线、碳化物纳米线、硫化物纳米线以及其他的半导体纳米线等。现分别对这些二元化合物纳米线进行介绍。

1.3.1　氧化物纳米线

由于氧化物有趣的光学和电学性能，有关氧化物纳米线的制备和性能研究已成为当今准一维材料研究的热点，如ZnO、In_2O_3、Ga_2O_3、SnO_2、SiO_x、Al_2O_3以及MgO等二元氧化物纳米线已经成功合成。

ZnO作为一种具有较大禁带宽度（3.2 eV）的氧化物半导体，特别是ZnO纳米线，具有巨大的纵横比，以及表现出的奇特电学和光学性能，使得其在低压和短波长（绿光或绿/蓝光）光电子器件方面将会有潜在的应用前景，比如发光二极管和二极管激光器、透明导电材料、气敏感器和荧光器件等。由于ZnO纳米线材料具有如此广阔的应用前景，其制备方法和性能方面的研究得到了广泛的关注和重视。近年来，ZnO纳米线已经通过各种方法成功制备。如张等采用气相法与有序孔洞模板相结合的方法合成了高度有序的ZnO纳米线阵列，杨培东等利用物理蒸发ZnO和石墨的混合物，通过气相传输，在镀有Au催化剂的Si衬底上得到ZnO纳米线阵列，张等利用金属Zn粉作为原材料，Au作为催化剂，在气相中合成了ZnO纳米线等等。

Ga、In的氧化物如Ga_2O_3和In_2O_3也一直是人们研究的热点。Ga_2O_3和In_2O_3都是宽禁带的半导体。In_2O_3是一种宽带隙透明半导体（直接带隙宽度为3.6 eV，间接带隙为2.6 eV），已广泛地用于光电器件中，如窗口加热器、光学元件、平板显示材料等。以前的研究工作主要集中在对In_2O_3薄膜和纳米颗粒的研究，近年来，In_2O_3纳米线的合成有大量的报道。张等用InP作为前驱物，使用Au作为催化剂制得了In_2O_3纳米线，他们还用金属铟作为原材料，采用气相法通过VS机制成功地制备了In_2O_3纳米线；Dai等以金属

铟作为原材料，在包含水蒸气的氩气中成功地合成了 In_2O_3 纳米线；Wu等在氮气中，采用碳热还原法合成了 In_2O_3 纳米线等等。同 In_2O_3 相比，Ga_2O_3 的导电性不是很好，但它是一种很好的发光和气敏材料。Zhang等利用物理蒸发和VS生长机制相结合合成了 Ga_2O_3 纳米线，张等以GaAs为原材料，Au作为催化剂，采用气相法通过VLS机制成功地制备了 Ga_2O_3 纳米线，Chang等以金属Ga作为原材料，Ni作为催化剂，在包含有水蒸气的氮气中成功地合成了 Ga_2O_3 纳米线等等。图17.2-3显示了张等采用气相法合成 In_2O_3 纳米线的SEM形貌像和HRTEM晶格像。图a为 In_2O_3 纳米线的低倍SEM形貌像，可以看出，In_2O_3 纳米线的长度可达几十微米。图b为单根 In_2O_3 纳米线的SEM形貌像，可以明显地看出纳米线的顶部附着纳米颗粒，EDX能谱分析表明纳米颗粒的主要成分为催化剂Au。显然 In_2O_3 纳米线的生长是由晶体VLS机制所‘控制的。图c为一根直径约18纳米线的二维晶格像，插入图中的分别是其相应的电子衍射图和局部放大的HRTEM晶格像，立方的氧化铟相（200）和（121）晶面清晰可见，且（200）晶面的条纹垂直于纳米线的长轴，说明纳米线是沿着<100>轴向择优生长的。图d为一根顶部附着纳米颗粒的 In_2O_3 纳米线的TEM明场像和HRTEM晶格像，相应的电子衍射是沿着［001］晶带轴得到的，从图中同样可以看出 In_2O_3 纳米线是沿着<100>轴向择优生长的。另外，催化剂颗粒与纳米线的接触处具有原子级平界面，直观地给出了VLS生长过程中催化剂引导生长的情形。

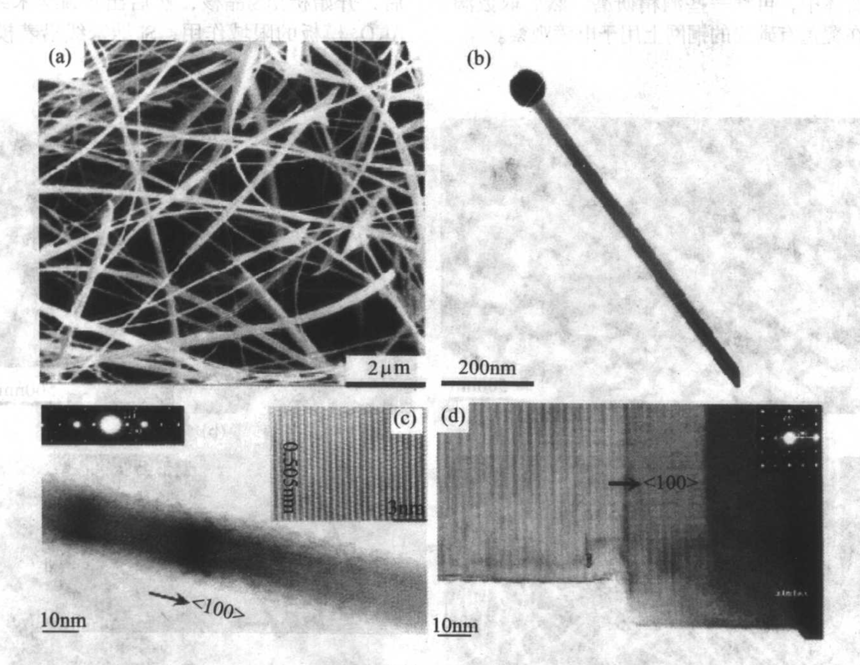


图17.2-3　In_2O_3 纳米线的SEM形貌像和HRTEM晶格像

氧化物种类繁多，它们的性质几乎涵盖了所有材料科学和物理学领域，包括超导材料、铁电材料、磁性材料等等。氧化物通常具有两个奇异的特性：不同的价态和氧空位，因此很多氧化物都是优异的功能材料。两性的半导体 SnO_2 是一种非常有用的功能材料，已被广泛地用于光电器件以及还原性气体检漏的气敏元件。近年来，SnO_2 纳米线已经通过各种方法成功制备，如Jian等以Sn粉作为原材料，采用气相法通过VS机制成功地制备了 SnO_2 纳米线；Wang等以SnO/Sn + SnO作为原材料，采用气相法制备了 SnO_2 纳米线等等。

非晶氧化硅既可以用于集成电路的钝化层和绝缘层，也可以作为一种光致发光及光缆材料等。纳米氧化硅由于表面严重的配位不足、大的比表面积以及表面的欠氧等特点，使其表现出很强的活性，很容易和环氧状的分子的氧起键合作用，提高分子间的作用力，可以为树脂基材料的增强剂，使环氧树脂的强度、韧性、延展性均大幅度地提高。随着科学研究向介观领域发展和集成光学技术的不断进步，纳米尺度的光学纤维的制备显得非常重要，氧化硅纳米线具有很好的发光性能，有望在近场光学显微镜和集成光学器件的连接上得到应用。最近人们通过激光烧蚀催化剂、SiC在氧气流中的高温升华，以及 Si/SiO_2 高温反应制得非晶的氧化硅纳米线，张等分别以硅粉或硅片上覆盖着氧化硅纳米颗粒，采用气相法通过VS机制成功地制备了氧化硅纳米线；张和Wang等分别以Sn和Ga，通过VLS机制在气相中合成了非晶的氧化硅纳米线等等。

氧化物陶瓷是最好的功能材料之一，它们具有优良的力学性能和稳定的工作状态：①高强度、高硬度，特别是在弯曲和拉伸条件下，它们的应用就更加突出；②与金属和高聚物相比，陶瓷经常在700℃以上都是稳定的，非常适合用作耐高温材料。在微结构加工设计中，通常把这种可靠的陶瓷材料叫做先进材料。近年来，无机纳米结构材料被广泛地用来提高陶瓷的韧性。由于 Al_2O_3 的高强度、高硬度、高温的热稳定性和化学稳定性，Al_2O_3 多晶棒或晶须被用来作为高温复合材料的增强剂和MgO纳米线作为超导材料的钉扎剂，引起了材料科学家极大的兴趣。如Yang等采用VS机制与碳热还原法合成MgO和 Al_2O_3 纳米线；Tang等利用铁作催化剂，铝和二氧化硅为原料，在1 300℃原位生长了 α-Al_2O_3 纳米线；Xia等以 MgB_2 作为原材料，采用VS机制通过气相成功地合成了MgO纳米线等等。



1.3.2　氮化物和碳化物纳米线

碳化物和氮化物都是重要的结构材料和功能材料，其共同的性能特点是：耐高温、高强度、高硬度、特殊的电学特性（导电或绝缘），以及大多具有良好的热导率等，因而广泛应用于机械、化工、电子、电器、航空等众多领域。在纳米材料的研究中，碳化物和氮化物纳米材料的研究占有极其重要的地位。自从碳纳米管（CNTs）问世以来，准一维纳米材料的研究受到广泛关注，并取得极大进展，碳化物和氮化物准一维纳米材料的研究也一直是研究热点。科技工作者在如何获得碳化物和氮化物准一维纳米材料（特别是纳米线、纳米带和纳米管）的研究方面做了大量工作，下面以介绍SiC纳米线和 Si_3N_4 纳米线的气相合成和表征为例。

碳化硅纳米线的制备是在高温石墨棒加热炉中进行的，将制得的氧化硅凝胶包含氧化铁纳米颗粒的预制复合体与一定量的石墨粉混合，使得 C/Si 的成分比为 4:1，将混合体放置在陶瓷坩埚中，陶瓷坩埚则放在一个陶瓷管的中部，置于加热中心区。在加热之前，系统充入流动的高纯氩气 30 min，以尽可能去除反应腔中的 O_2；然后通入流动的 9% H_2/Ar 混合气体（流量为 110 cm_3/s），在 500℃下保温 4 h，使得氧化铁还原为纳米铁颗粒；接着关闭 H_2 阀，仅在流动的氩气中（流量 80 cm_3/s）将体系快速加热到 1 400℃（约 30 min），保温约 2 h 后，在流动的氩气下渐冷到室温，取出坩埚和陶瓷管，我们发现一片面积约为 4 cm^2、厚度约为 0.5 mm 淡绿色薄膜状物质沉积于气体流动方向的陶瓷管内壁。TEM 照片（图 17.2-4a 和 b）说明纳米线的分布及特征，从中可以看出所合成的纳米线直径约为 20 ~ 50 nm，长度达到几十微米，大部分弯曲并纠缠在一起。进一步的高分辨透射电镜下，分析了单根纳米线的精细结构与生长取向特征。图 17.2-4c 和 d 为单根纳米线 TEM 像及其相应的电子衍射图（SAED），垂直于纳米线轴向记录的电子衍射图可以标定为立方碳化硅的［110］晶向，拉长的条状衍射斑展示出无序的层状堆垛结构。图 17.2-4e 给出了单根纳米线的高分辨透射电镜像，进一步证实晶态的 SiC 纳米线存在大量的堆垛层错，对晶格条纹进行标定表明纳米线的生长方向［111］垂直于堆垛层错面，对更多的纳米线进行了测定，结果显示所合成的碳化硅纳米线具有择优的［111］生长取向。

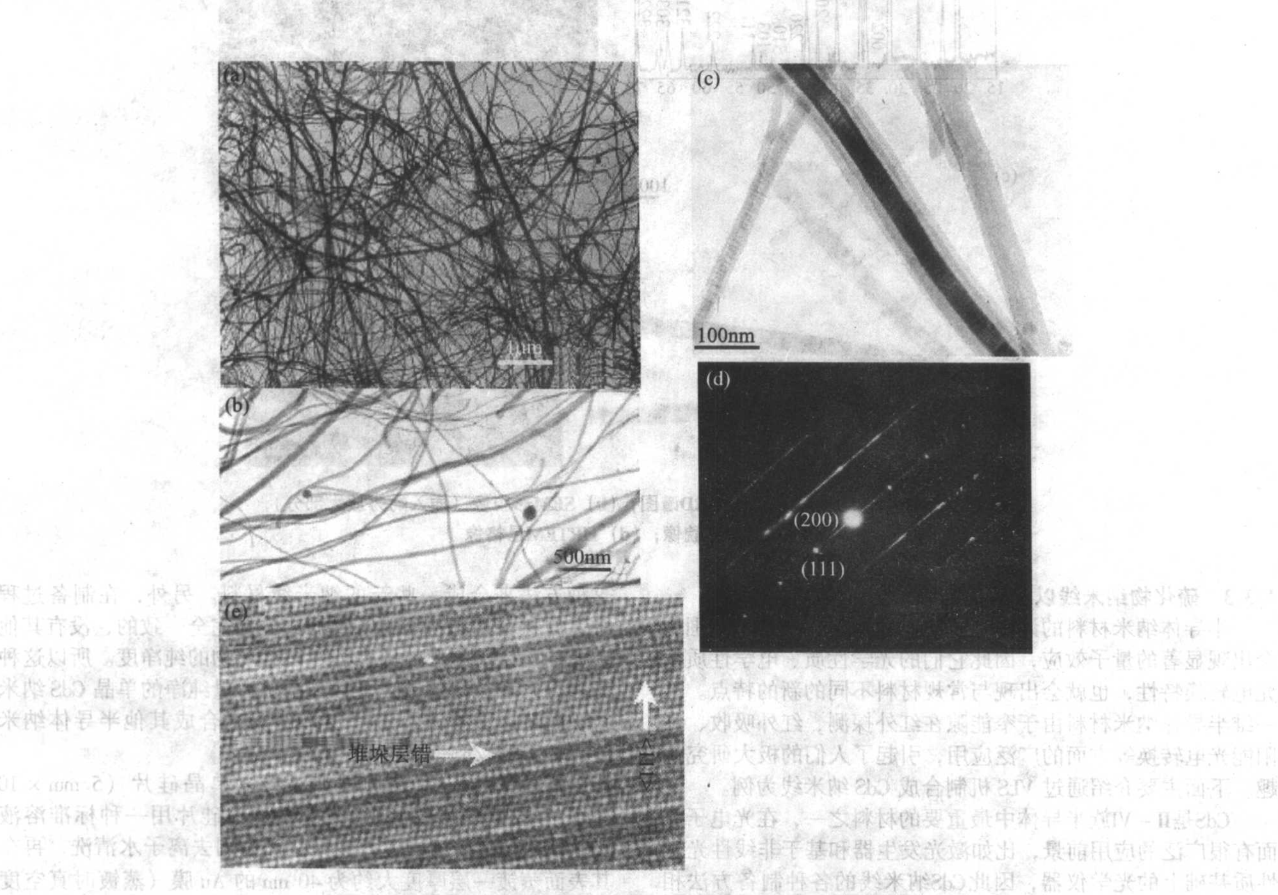


图 17.2-4　SiC 纳米线的 TEM 形貌像和 HRTEM 晶格像

将一小片单晶硅片（111）放入一个陶瓷舟内，再将陶瓷舟放入位于炉中的一陶瓷管内。在系统加热前，先通入高纯氮气（N_2）以驱除炉内的氧气。然后以 30℃/min 的加热速率将炉子升温至 1 250℃，并保温 4 h，在加热和冷却过程中，通入恒定的反应气流：氨气（NH_3）（50 cm^3/s）+ 氮气（30 cm^3/s）。待炉子冷却到室温后，我们发现在硅片的表面上长满了白色絮状产物。图 17.2-5a 为所得产物的 X 射线衍射谱，由此可以标定出所得产物的物相结构为六方结构的单晶 α 相氮化硅（α-Si_3N_4）。从扫描电镜照片（图 17.2-5b）可以清楚地看出，制备出的纳米线产量高，直径在 30 ~ 80 nm，其长度可达数百微米。图中右上角插入的放大图，更清楚地反映了纳米线表面光滑，粗细均匀。图 17.2-5c 是 α-Si_3N_4 纳米线的透射电镜照片，其中一根的衍射斑点和HRTEM晶格像清楚地表明了纳米线的单晶特性，同时由标定结果可知此纳米线的生长方向是［101］（如图中箭头所示）。

关于单晶 α-Si_3N_4 纳米线的生长机理可以分析如下：首先，在高温阶段，硅片产生蒸发而形成硅蒸气，同时 NH_3 分解成 N_2 和 H_2，从而导致了下列反应的进行

$$3Si\,(g) + 2N_2\,(g) \longrightarrow \alpha\text{-}Si_3N_4\,(s) \qquad (17.2\text{-}1)$$

上述反应的进行形成了大量的 α-Si_3N_4 纳米颗粒沉积在基体上，这些颗粒就成了后继纳米线生长的核。由于炉内气氛的流动以及炉内温度梯度的存在，有利于一维材料的生长，所以，随着上述气相反应的持续进行，纳米线就在这些成核点上持续生长，而导致大量纳米线的形成。该实验中没有采用催化剂，同时也没有观察到催化生长的迹象。实际上，这是一个典型的气-固反应的生长过程。

除了上面谈到的 SiC 纳米线和 Si_3N_4 纳米线以外，范等利用碳纳米管限域反应法制备出了GaN纳米线，用碳纳米管与 Si-SiO_2 的混合物在氩气中反应，制出直径为 3～40 nm 的SiC纳米线；以 Fe_2O_3 为催化剂，Ga 和 SiO_2 为原材料，在 NH_3 中合成了GaN纳米线；俞等以Ga作为原材料，Ni为催化剂，NH_3 为载气，采用化学气相沉积法合成了超细GaN纳米线；Ma等在气相中通过VS和VLS生长机制合成了BC纳米线；Xu等采用金属Al作为催化剂，SiC粉体为原材料，在气相中合成了SiC纳米线；Hu等以FeB纳米颗粒为催化剂，在 N_2 和 NH_3 的混合气体中合成了BN纳米线等等。

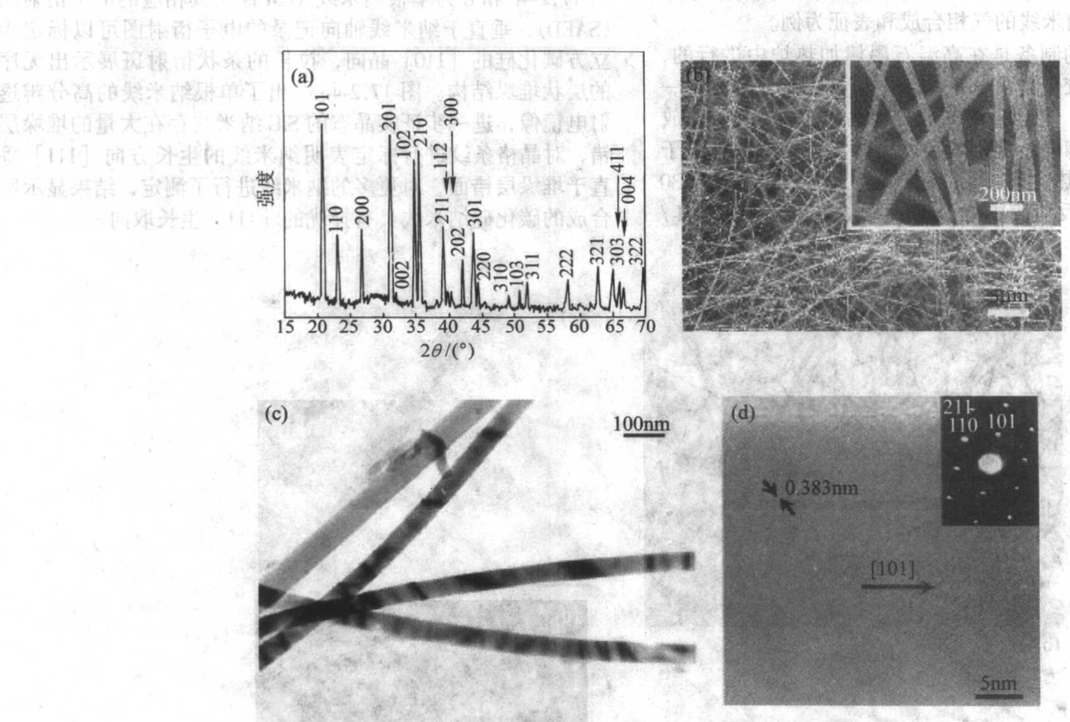


图 17.2-5 Si_3N_4 纳米线的（a）XRD谱图；（b）SEM形貌像（插入的为放大部分）；（c）TEM形貌像；（d）HRTEM晶格像

1.3.3 硫化物纳米线以及其他的二元化合物纳米线

半导体纳米材料的许多性能与尺寸相关，在纳米范围内会出现显著的量子效应，因此它们的光学性质、电学性质及光电转换特性，也就会出现与常规材料不同的新的特点。准一维半导体纳米材料由于窄能隙在红外探测、红外吸收、太阳能光电转换等方面的广泛应用，引起了人们的极大研究兴趣。下面主要介绍通过 VLS 机制合成 CdS 纳米线为例。

CdS是Ⅱ－Ⅵ族半导体中最重要的材料之一，在光电子方面有很广泛的应用前景，比如激光发生器和基于非线性光学性质基础上的光学仪器，因此CdS纳米线的各种制备方法相继被开发。Routkevitch小组和Xu小组利用电化学沉积的方法在有序氧化铝模板（AAM）孔洞中制备了CdS纳米线阵列体系；与此同时，钱等报道了用化学方法合成CdS纳米线或纳米棒，即水热合成法和聚合物控制生长法。Lieber小组报道了一种利用激光烧蚀与金属催化相结合的方法来大量制备CdS纳米线及其他半导体纳米线，但是设备比较昂贵和复杂。张等采用简单物理蒸发与金属催化相结合的方法，纳米CdS粉末作为原料，Au薄膜为催化剂，在硅片衬底上生长CdS纳米线。CdS纳米线的生长过程可以用典型的气-液-固(VLS)生长机制解释。VLS生长机制制备方法的一个很重要的特征是：可以利用平衡相图来预测合成某种纳米线时所需的催化剂，以及选择合成时的实验条件比如温度等等，因此能够用这种方法来合成一些新的纳米线材料。另外，在制备过程中，原材料和制备所得产物的成分是完全一致的，没有其他杂质的引入，因此能够保证所制得产物的纯净度。所以这种方法可以在较低的成本下，来制备大量纯净的单晶 CdS 纳米线，而且这种方法可进一步推广用来合成其他半导体纳米线，如ZnS、ZnSe等等。

样品的详细制备过程如下：以单晶硅片（5 mm × 10 mm）为生长单晶CdS纳米线的基底，硅片用一种标准溶液（30% H_2O_2/20% H_2SO_4）浸泡，然后用去离子水清洗，再在其表面蒸镀一层厚度大约为 40 nm 的 Au 膜（蒸镀时真空度为 $2 \times 133.3 \times 10^{-5}$ Pa）。以CdS（99.99%）纳米粉为原材料，硅片基底上蒸镀的Au纳米膜作为合成CdS纳米线的催化剂。将高纯CdS纳米粉置在陶瓷坩埚左边，经过处理并镀有Au金属膜的硅片置于坩埚的右边，也就是说从反应原料到硅片的方向就是载气流动的方向，然后在陶瓷坩埚上覆盖一块石英片以得到较高的蒸气压，再将陶瓷坩埚放在一个内径为 25 mm 的陶瓷管中部，随后将陶瓷管置于水平加热炉的加热中心区。在开始加热之前，首先通入高纯氩气并持续 3 h，以驱除反应腔中的氧气，然后抽真空。然后再次通入高纯氩气，并保持流速为 100 cm^3/s，随后加热炉迅速升温，在大约经过 4 min 达到 800℃，保持该温度 2 h，继续通高纯氩气直至反应炉自动冷却到室温。取出陶瓷坩埚，发现在硅片表



面覆盖一层黄色絮状产物，用刀片将其刮下收集，以待表征和检测用。

扫描电镜（SEM）观察显示合成产物由大量长度为几个到几十微米的线状纳米结构组成，如图 17.2-6a 所示，甚至长度达上百微米的线状物也可以在 SEM 照片中观察到。与此同时，从图中可以观察到合成的纳米线顶端有纳米颗粒存在。图 17.2-6b 为合成的絮状产物的 XRD 谱图，计算表明产物晶格常数分别为 $a = 4.132 \times 10^{-10}$ m 和 $c = 6.710 \times 10^{-10}$ m，与密排六方结构 CdS 标准谱峰及标准晶格常数完全对应。在合成产物的衍射图谱中未发现 CdO、Cd 或其他杂质的衍射峰。随后的能谱分析也验证了这一点。合成产物的形貌、结构、成分由高分辨透射电子显微镜（HRTEM）、选区电子衍射（SAED）、能量损失谱（EDS）加以详细分析和检测。低倍透射电子显微镜照片显示 CdS 纳米线是平直的且沿纳米线轴向直径一致，纳米线顶端的纳米颗粒与纳米线本身相比呈现黑色，两者有比较大的颜色反差（图 17.2-6c）。利用高分辨电镜上配备的能量损失谱仪分别对纳米线顶端的纳米颗粒和纳米线本身进行分析测试，得到的能谱图（此处未显示，详细见文献）表明纳米线顶端的纳米颗粒成分分别为 Au、Cd 和 S，而纳米线本身仅仅由 Cd 和 S 组成，经过半定量计算，纳米线中 Cd:S 大约为 1:1，与 CdS 的计量比在误差范围内相一致。SAED 图和 HRTEM 照片表明所合成 CdS 纳米线为结构很完整的单晶，如图 17.2-6d 所示，图中衍射照片为从垂直于 CdS 纳米线轴向即沿［613］晶带轴方向记录的选区电子衍射图，表明纳米线的生长方向为 <131>。

另外，人们还通过各种方法在气相中成功地合成了硫化物纳米线以及其他的二元化合物纳米线。如 Lee 等利用 Au 作为催化剂，ZnS 粉体为原材料，采用激光烧蚀法在气相中大量合成了 ZnS 纳米线；解等以 Au 为催化剂，ZnS 粉体为原材料，采用简单物理蒸发的方法在气相中合成了各种 ZnS 纳米结构；叶等以 CdS 纳米粉体为原材料，通过 VS 机制在气相中合成了 CdS 纳米线，并研究了 CdS 纳米线的生长过程；Tang 等以 InP 和 In_2O_3 为原材料，在气相中合成了 InP 纳米线和纳米管等等二元化合物纳米线。

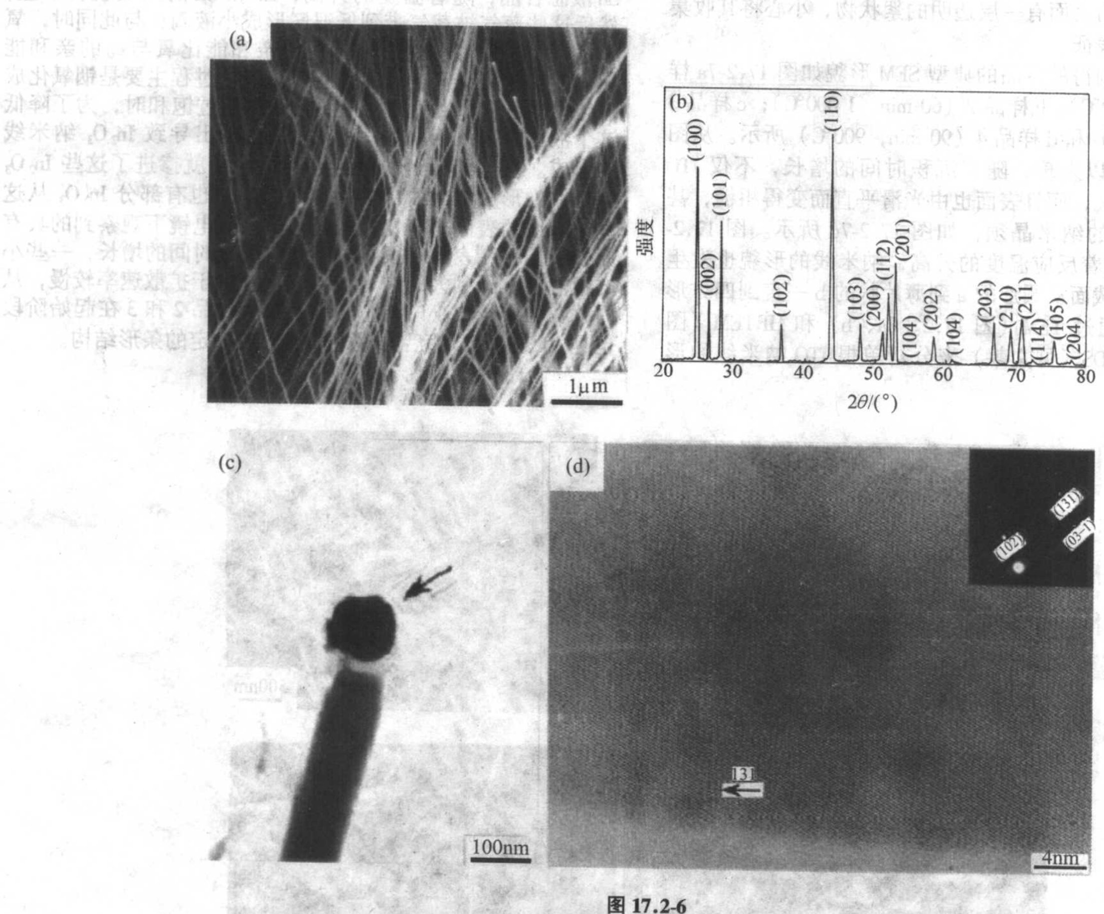


图 17.2-6
（a）CdS 纳米线 SEM 形貌像和 HRTEM 晶格像；（b）CdS 纳米线的 XRD 谱图；
（c）、（d）CdS 纳米线 TEM 形貌像和 HRTEM 晶格像

1.4 多元化合物纳米线

在准一维纳米材料的制备上，先前主要集中在单质和二元化合物上。然而三元或多元化合物纳米材料却具有许多二元化合物所不具备的性质，如超导氧化物，以及二元化合物的掺杂所引起的新的优异的性能等。那么制备三元或多元化合物准一维纳米结构及其性能的研究将会为其应用打下坚实的基础。最近，关于多元化合物纳米线的制备和性能研究，尤其是三元化合物纳米材料和二元化合物纳米材料的掺杂已有报道。如张等和 Nguyen 等在气相中合成了 ITO（In_2O_3：Sn）纳米线；张等通过两步法在气相中合成了 S 掺杂的 ZnO 纳米线，首先以 ZnS 纳米粉为原材料，在气相中合成 ZnS 纳米线，然后介入氧，通过 VS 机制合成了不同 S 含量的 ZnO 纳米线等等多元化合物纳米线。下面以 ITO 纳米线（或纳米纤维）为例介绍多元化合物纳米线的合成和表征。

ITO 是一种宽带隙半导体（4.3 eV），具有很高的导电性

和很好的光透过率，是一种理想的平板显示材料，而且还可以用作气敏材料，因此有关 ITO 的研究报道层出不穷。目前对 ITO 的研究主要集中在 ITO 膜和用电子束热蒸发法制备的 ITO 纳米晶须，关于 ITO 纳米线的报道较少。张等采用一种简单有效的方法（Sn 和 In 单质直接氧化法）制备了锡掺杂的氧化铟（ITO）纳米线。通过分析发现这些 ITO 纳米线的生长方式为 VLS 机制，其中 Sn 在其生长过程中起到了关键作用。

样品的详细制备过程如下：ITO 纳米线的制备是在高温加热炉中进行的，首先将高纯铟颗粒和锡粉（In∶Sn = 9∶1）放入一陶瓷坩埚中，再在该坩埚上覆盖一片石英片，以保持在反应过程中具有较高的蒸气压，然后将坩埚置入一个内径为 25 mm 的陶瓷管中部，随后陶瓷管放在加热炉的中心区。在加热之前，系统通入流动的（氩气 90%/氧气 10%）混合气体，流量保持为 160 cm^3/s，然后分别迅速升温到 900℃，并且保持该温度 60 min 得样品（1）；样品（2）1 000℃，60 min；样品（3）1 100℃，45 min；样品（4）900℃，90 min；然后让系统自然冷却至室温，取出反应坩埚，发现在接近于出气端的陶瓷舟的表面有一层透明的絮状物，小心将其收集以便随后的测试表征。

不同条件下制得的样品的典型 SEM 形貌如图 17.2-7a 样品 1（60 min，900℃）；b 样品 2（60 min，1 000℃）；c 样品 3（45 min，1 100℃）和 d 样品 4（90 min，900℃）所示。从图 17.2-7a 和 d 中可以发现，随着沉积时间的增长，不仅 ITO 纳米线的尺寸变大，而且表面也由光滑平直而变得粗糙，甚至在表面长有小的纳米晶须，如图 17.2-7d 所示。图 17.2-7a、b 和 c 显示随着反应温度的升高，纳米线的形貌也发生了很大的变化，截面从圆形的 a 到薄片状的 b 一直到四方形 c 演变。进一步通过 TEM（图 17.2、8a、b）和 HRTEM（图 17.2-8c、d）及 EDS（见文献）来分析单根 ITO 纳米线的形貌、结构和成分。图 17.2-8 a 显示的是样品 1 的一个具有代表性的 TEM 照片，从中可以看到纳米线的顶部有一颜色较深的纳米颗粒。经 EDS 分析发现该颗粒由 Sn 16.31%、In 23.92% 和 O 59.77% 组成，而纳米线的径部则由 Sn 4.6%、In 40.24% 和 O 55.13% 组成，径部的 Sn∶In = 1∶9 与 ITO 薄膜中的 Sn∶In 相一致。在纳米线末端，富锡的纳米颗粒就是纳米线通过 VLS 生长机制生长的强有力的证据。图 17.2-8 b 是样品 4 的一张典型 TEM 照片，从中可以清楚地看到三根小的纳米晶须从一根大的纳米线表面长出来。这就暗示着当纳米线长到足够大时，其表面就有可能长出小的晶须。从 HR-TEM（图 17.2-8 c 和 d）中可以清楚地看到具有原子级粗糙的表面，以及一个对应于 ITO 晶面（400）的晶格条纹，间距为 0.253 nm，而且这根纳米线的生长方向为 <100>。电子束入射方向为 [130]，SAED 图显示该纳米线为单晶结构。

ITO 纳米线的形成机理分析：在 In-Sn-O 的三元相图中 In_2O_3 和富锡的液相可以共存，当富锡的液滴中的气体分子达到过饱和时，In_2O_3 就会析出长成 In_2O_3 纳米晶须。在此实验中，应该存在以下过程：在开始阶段，在 200℃形成 In-Sn 液态合晶，随着温度的升高，In 和 Sn 的蒸气就会产生，然后这些蒸气被载气带到低温区形成小液滴；与此同时，氧化过程也在发生。由于氧与铟的亲和能比氧与锡的亲和能大，能形成更稳定的价键，所以该氧化过程主要是铟氧化成氧化铟。随后，当氧和铟在液滴中达到过饱和时，为了降低这个液固系统的自由能，In_2O_3 就会析出导致 In_2O_3 纳米线的形成。在这个析出过程当中，Sn 原子就掺进了这些 In_2O_3 纳米线中形成 ITO 纳米线。与此同时，也有部分 In_2O_3 从这些纳米线的表面再蒸发，从而形成透射电镜下观察到的具有原子级的粗糙表面。很显然，随着反应时间的增长，一些小的液滴会沉降到大的纳米线的表面，由于扩散速率较慢，从而就在表面长成小的纳米晶须。至于样品 2 和 3 在起始阶段也是 VLS 机制，然后向两边扩展形成一定的条形结构。

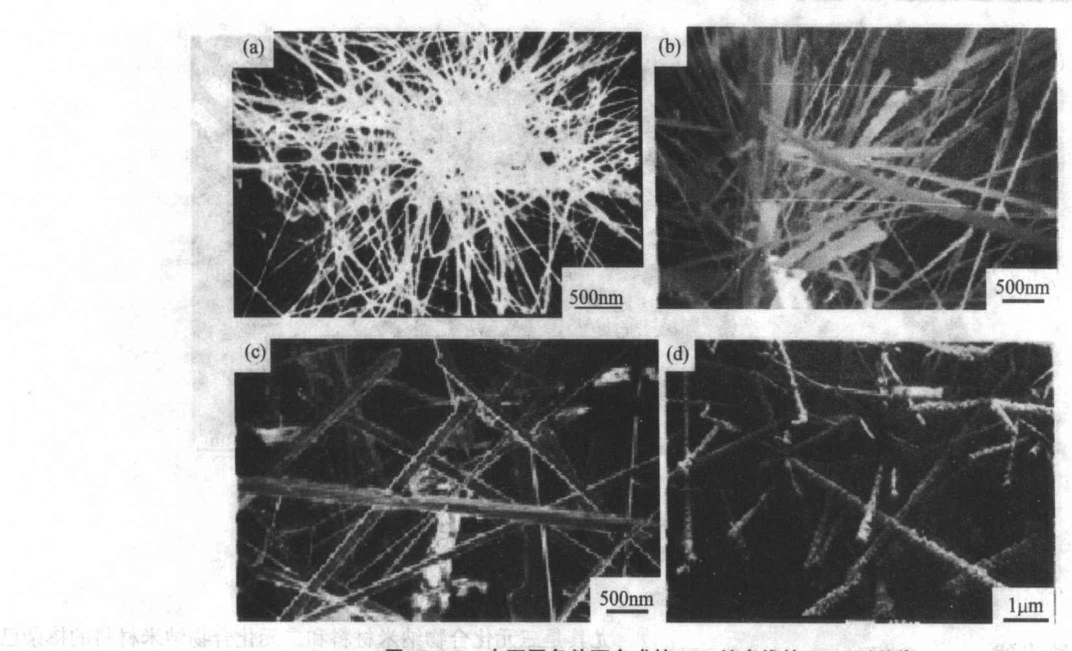


图 17.2-7 在不同条件下合成的 ITO 纳米线的 SEM 形貌像

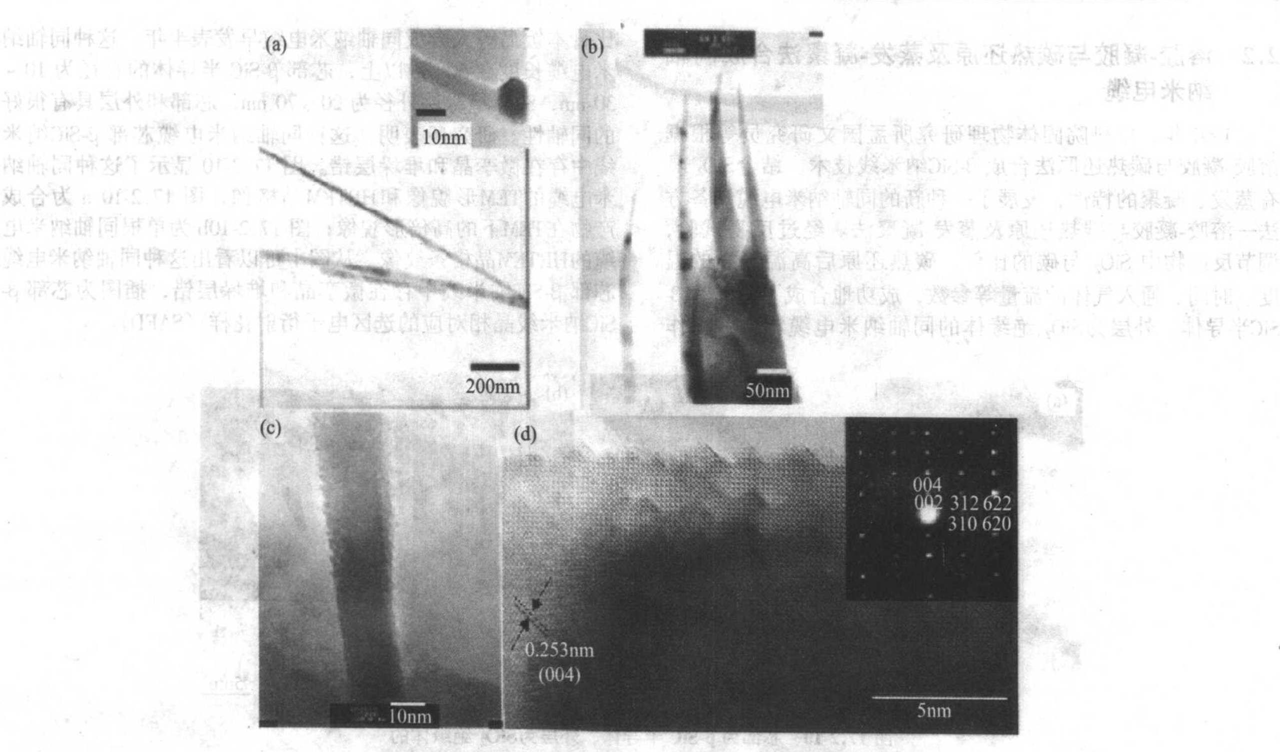


图 17.2-8　ITO 纳米线的 TEM 形貌像和 HRTEM 晶格像

2　同轴纳米电缆的合成与表征

同轴纳米电缆是指直径为纳米级电缆，通常芯部为半导体或导体的纳米丝，外面包覆异质纳米壳体（导体、半导体或绝缘体），外部的壳体和芯部的丝是共轴的。由于这类材料所具有的独特性能、丰富的科学内涵、广泛的应用前景以及在未来纳米结构器件中占有战略地位，因此近年来引起了人们的极大研究兴趣。1997 年，法国科学家Colliex等用石墨阴极与HfB_2阳极在N_2气氛中电弧放电，其中大部分产物为直径 5 ~ 20 nm 的HfB_x颗粒，外层由 5 ~ 10 nm 的石墨层组成。另一部分为外径为 4 ~ 12 nm 的管状结构，在这些管状结构中，大部分管的结构为 C-BN-C 石墨结构；小部分管的内部为 BN，外层为石墨，这些由于在径向形成导体-绝缘体-导体的三明治结构，因此被称为同轴纳米电缆。

同轴纳米电缆的主要研究内容包括新合成方法的探索、微结构的表征和物性的探测。如何制备出纯度高、产量大的和直径分布窄的同轴纳米电缆，如何探测单个同轴纳米电缆的物性，一直是人们关注的焦点。总的发展趋势是继续探索新的合成技术，发展同轴纳米电缆的制备科学，获得高质量的同轴纳米电缆；发展微小试样的探测技术，实现对同轴纳米电缆力学性质、光学性质、热学性质和电学性质的测量，为建立准一维纳米材料理论框架和开发同轴纳米电缆的应用奠定基础。

纳米电缆的合成是在其他准一维纳米材料制备方法的基础上发展起来的，在过去的十多年里，人们利用各种方法合成了多种准一维纳米材料，归纳起来有如下合成法：碳纳米管模板法合成碳化物和氮化物纳米丝、晶体的气固（VS）生长法合成氧化物纳米棒、选择电沉积法制备磁性金属纳米线、脱氧核糖核酸（DNA）模板法合成金属纳米线、激光烧蚀与晶体的气-液-固（VLS）生长法相结合生长Ⅱ－Ⅳ族半导体纳米量子线、金属有机化合物气相外延与晶体的气-液-固生长法相结合生长Ⅲ－Ⅴ族半导体纳米量子线、高温激光蒸发法 制备硅量子线、氧化铝模板合成法制备纳米线阵列、氧化物辅助生长等。其中有些方法稍加改进，可以用来制备同轴纳米电缆。例如其中激光烧蚀法、气-液-固共晶外延法、氧化物辅助生长和多孔氧化铝模板法等都可以用来合成同轴纳米电缆，经过几年的发展，合成同轴纳米电缆的方法在合成准一维纳米材料的基础上得到了进一步的发展。下面介绍同轴纳米电缆的主要合成方法。

2.1　激光烧蚀法合成同轴纳米电缆

1998 年，日本的NEC公司的Zhang等采用激光烧蚀法合成出 β-SiC/SiO_2/C（石墨）/BN-C（石墨）多层结构的同轴纳米电缆。他们的实验表明：如果原材料仅使用 BN、C 和SiO_2的混合粉末，则形成内部为β-SiC芯线、外层为非晶SiO_2的单芯纳米电缆；如果在原材料中加入Li_3N，则形成另外一种结构，即芯部为 β-SiC、中间层为非晶SiO_2、最外层为石墨型结构的BNC。分析指出，当原材料中没有Li_3N时，C 和SiO_2通过 VS 反应形成 β-SiC芯线、外层为非晶SiO_2的单芯纳米电缆；当原材料中加入Li_3N时，首先也是形成SiC-SiO_2单芯线纳米电缆，然后，在Li的催化作用下，在上述SiC-SiO_2单芯线纳米电缆外再形成一层石墨结构的BNC，这样就获得了 β-SiC/SiO_2/BNC（半导体/绝缘体/金属，或半导体/绝缘体/半导体）三明治结构的同轴纳米电缆，如图 17.2-9 所示。

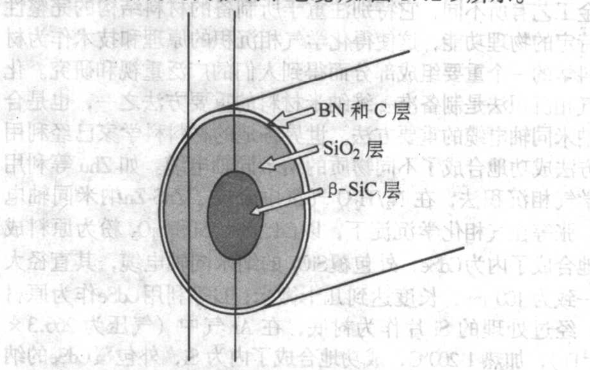


图 17.2-9　β-SiC/SiO_2/BNC 同轴纳米电缆示意图

2.2　溶胶-凝胶与碳热还原及蒸发-凝聚法合成同轴纳米电缆

1997年，中科院固体物理研究所孟国文研究员等根据溶胶-凝胶与碳热还原法合成β-SiC纳米线技术，结合SiO_2具有蒸发、凝聚的特性，发展了一种新的同轴纳米电缆制备方法—溶胶-凝胶与碳热还原及蒸发-凝聚法。经过反复试验，调节反应物中SiO_2与碳的比例、碳热还原后高温蒸发的温度、时间、通人气体的流量等参数，成功地合成了芯部为β-SiC半导体、外层为SiO_2绝缘体的同轴纳米电缆。这一工作比日本饭岛等人合成同轴纳米电缆早发表半年。这种同轴纳米电缆长度在50 μm以上，芯部β-SiC半导体的直径为10～30 nm，SiO_2绝缘层外径为20～70 nm，芯部和外层具有很好的同轴性。研究还表明，这种同轴纳米电缆芯部β-SiC纳米线中存在微孪晶和堆垛层错。图17.2-10显示了这种同轴纳米电缆的TEM形貌像和HRTEM晶格像，图17.2-10 a为合成产物在TEM下的高倍形貌像；图17.2-10b为单根同轴纳米电缆的HRTEM晶格条纹像。从图中可以看出这种同轴纳米电缆芯部β-SiC纳米线中存在微孪晶和堆垛层错，插图为芯部β-SiC纳米线晶相对应的选区电子衍射花样（SAED）。

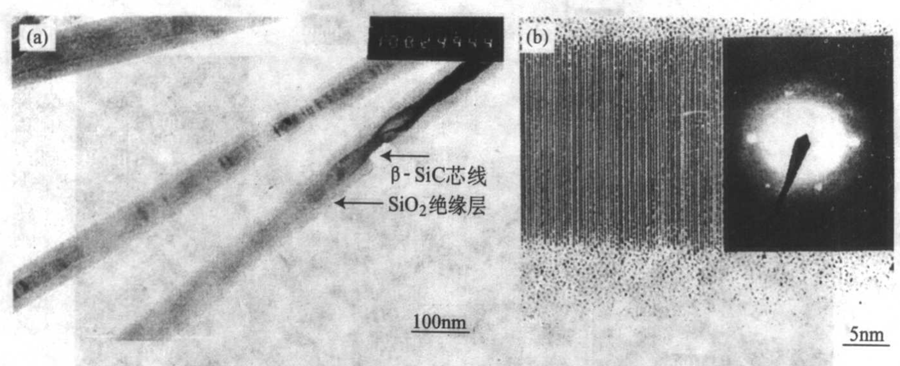


图17.2-10　芯部为β-SiC半导体、外层为SiO_2绝缘体的同轴纳米电缆的TEM形貌像和HRTEM晶格像

1998年，他们在上述工作基础上发展了一种新的同轴纳米电缆制备方法——碳热还原与蒸发-凝聚或碳的石墨化法。用Ta_2O_5与蜂蜜的混合物在Ar气氛中碳热还原，在石墨片上生成TaC纳米线，蜂蜜分解的活性碳吸附在TaC纳米线的表面，高温下这些活性炭发生石墨化，在TaC纳米线外层生成石墨外层，从而生成芯部为TaC超导体、外层为纳碳米管的同轴纳米电缆。另外，通过SiO_2的蒸发-凝聚，在TaC纳米线外层形成一层非晶SiO_2绝缘体，从而也得到芯部为TaC超导体、外层为非晶SiO_2绝缘体的同轴纳米电缆。这种纳米同轴电缆长度为几十微米到几百微米；芯部TaC超导体的直径为4～12 nm，SiO_2绝缘层或碳纳米管的外径为20～65 nm，电镜横截面研究表明，芯部和外层也具有很好的同轴性。随后他们对纳米同轴电缆作了许多进一步的工作。

2.3　化学气相沉积法合成同轴纳米电缆

化学气相沉积作为一种制备无机材料的新技术，从实验室的探索性研究到用于大规模的工业生产，从单纯作为材料制备方法到成为新技术领域各种功能器件的制作工艺，都已取得重大成就。这门新技术，既涉及无机化学、物理化学、结晶化学、固体表面化学和固体物理等一系列学科，又与普通无机制备和冶金工艺有所不同，它特别注重于所制备的材料结构的完整性和特定的物理功能，这使得化学气相沉积的原理和技术作为材料科学的一个重要组成部分而得到人们的广泛重视和研究。化学气相沉积法是制备准一维纳米材料的重要方法之一，也是合成纳米同轴电缆的重要方法。世界各地的材料科学家已经利用该方法成功地合成了不同物质的纳米同轴电缆。如Zhu等利用化学气相沉积法，在N_2/H_2O气氛中合成了ZnS-Zn纳米同轴电缆；张等在气相化学沉淀下，以Cd、Se、Si和SiO_2粉为原料成功地合成了内为CdSe，外包覆SiO_2的纳米同轴电缆，其直径大约一致为100 nm，长度达到几十微米；Li等利用CdSe作为原材料，经过处理的Si片作为衬底，在Ar气中（气压为266.3×10^{-2}Pa)，加热1 200℃，成功地合成了内为Si，外包覆CdSe的纳米同轴电缆。另外，他们还合成了Zn-ZnS纳米同轴电缆，解等合成了SiC-SiO_2纳米同轴电缆；最近Li等采用化学气相沉积法成功地合成了SiC-SiO_2-C纳米同轴电缆和类似于带状的Mg_3Zn_{11}-MgO纳米同轴电缆；张等合成了半导体GaN为芯，外包覆BN的纳米同轴电缆。图17.2-11显示了这种同轴纳米电缆的SEM、TEM形貌像和HRTEM晶格像，很好地说明了这种同轴纳米电缆的结构。图17.2-11a为这种同轴纳米电缆的SEM形貌像，显示了合成的产品的直径均一，产量较大；图17.2-11b为这种同轴纳米电缆的TEM形貌像，显示了同轴纳米电缆的直径约为50 nm；图17.2-11c和图17.2-11d分别显示了图17.2-11 b中A和B处的HRTEM晶格像。

除了上面介绍的合成纳米同轴电缆的方法之外，人们还发展了其他合成纳米同轴电缆的方法，如香港城市大学Lee小组用激光烧蚀结合高温热蒸发方法，合成了Si-SiO_2-C三层同轴纳米电缆，氧化物辅助生长合成了Ge-SiO_x纳米同轴电缆。美国华盛顿大学的Xia小组采用液相法，主要通过溶胶-凝胶的方法在Ag纳米线上包覆一层非晶SiO_2，成功地合成了芯部为Ag、外层为非晶SiO_2绝缘体的同轴纳米电缆，并通过控制反应时间很好地控制了同轴纳米电缆的包覆层非晶SiO_2的厚度。合成的同轴纳米电缆的包覆层非晶SiO_2的厚度可由2 nm调到100 nm，同轴纳米电缆的长度可达50 μm。另外，他们还采用液相法合成了Se-CdSe同轴纳米电缆等。富有挑战的21世纪，信息技术和生物技术的快速发展对新材料提出更高的要求。元件的小型化、

功能化和高集成化对纳米材料提供了新的需求。1960年Gordon Moore根据晶体管尺寸小型化速度提出了一个规律，即每18个月晶体管的尺寸缩小两倍，人们把这个规律称作Moore规律。从1948年第一个晶体管问世（尺寸为1 cm）到现在，经过50年晶体管的尺寸已减小至约350 nm。50年的实践证明，晶体管的尺寸减小速度遵循Moore规律。根据这一规律，2010年晶体管的尺寸可达几个纳米，实验室新芯片的存储密度可达10^{11} bits/in^2。这种超高密度集成线路中元件之间靠什么连接？其中一部分是通过耦合来实现的，主要是通过纳米电缆来实现，因此，纳米电缆作为高密度集成元件之间的连接线将扮演重要的角色。

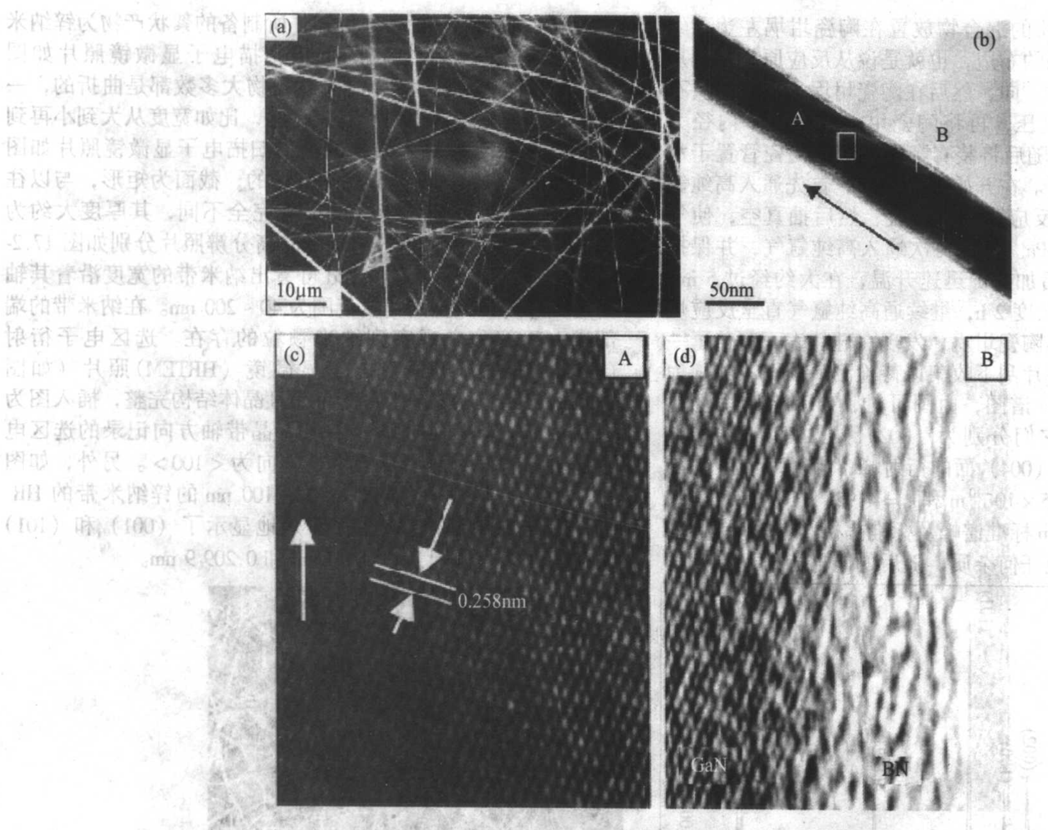


图 17.2-11 半导体GaN为芯，外包覆BN的纳米同轴电缆的SEM、TEM形貌像和HRTEM晶格像

纳米微加工是21世纪重点发展的高技术。正像有人预计，人们肉眼看不见的工具是改变未来生活的新技术，纳米电缆作为微型工具和微型机器人的部件将发挥重要作用。纳米尺寸的微钻头要求高强、超硬和超热导系数，TaC为芯的纳米电缆满足上述条件，很可能成为下一代纳米钻头首选材料之一。纳米电缆还可作微型探针的针尖，用于原子力显微镜和纳米力学探针等重要的纳米分辨的探测仪器上。纳米电缆还可作为复合材料的增强剂显示出潜在的优越性，这是因为包覆层可选择与基体相匹配的材料，从而改善纳米复合材料的性能。

在基础研究方面，纳米电缆为一维体系物理的实验研究提供了条件。例如我们可以研究在包覆层限域的条件下，芯部纳米线的电子输运行为、声子和光子的运动行为以及热学行为的基本特征，从中发现新现象、新规律，为建立准一维纳米体系的新理论奠定基础。

同轴纳米电缆的广阔应用前景和丰富的研究内涵越来越受到人们的重视，很可能成为纳米材料领域未来研究的热点之一。如何开展同轴纳米电缆的研究，根据我国现有的工作基础和准一维纳米材料发展的趋势提出如下几点建议：①继续探索同轴纳米电缆新的合成方法，要重视技术创新，增加合成纳米电缆的品种，重视发展具有超高力学性能和奇异电学特性的纳米电缆；②发展超小型测试技术，建立同轴纳米电缆微结构的表征方法，特别注意建立高分辨电镜横截面试样晶格条纹相评价纳米电缆同轴性的测试技术和用能量损失谱沿横截面探测纳米同轴电缆从中心到边缘的成分分布的方法；③在性能表征方面重点研究同轴纳米电缆的力学性质、电学性质和光学性质，重视单根纳米电缆的性能表征；④注意基础研究和应用研究的衔接，寻找应用目标。目前在原子力显微镜、近场光学显微镜、纳米力学探针和新型纳米复合材料增强剂等方面，纳米同轴电缆都有应用的机遇。

3 纳米带的合成与表征

纳米带是一种介于一维和二维之间的纳米结构（也可归于准一维纳米材料，该名词最先由 Wang 小组提出，它是指具有长方形截面、厚度在纳米量级，宽度可达几百纳米，宽厚比比较大，非常薄的长条形纳米结构，既不同于纳米管的中空结构，又不同于纳米丝的实心圆柱状结构。这种纳米结构是研究输运现象在功能性氧化物中以及建立在单根纳米带上的元器件中的尺度限制效应的非常理想的系统。自从Wang小组 2001 年 3 月采用氧化物作原料，利用简单的物理蒸发法制备出半导体氧化物（ZnO、CdO、Ga_2O_3、SnO_2、In_2O_3、PbO_2）纳米带以后，许多纳米科技工作者也投入到探索制备纳米带这一领域。人们使用不同的方法制备出不同材料的纳米带，下面就合成纳米带的类型进行详细的介绍。

3.1 元素纳米带

当金属材料的维数降低到准一维时，它们的许多特性将会发生变化，也就是说，准一维金属材料将会表现出不同于相应块材的特殊物理化学性能，诸如铁磁性金属超顺磁性；当金属纳米线的直径减小，并达到某一临界值时，金属由导体转变成半导体再为绝缘体；金属催化剂催化性能的增强等等。因此，为了更为全面地研究准一维金属材料体系的基础物理化学性能，金属准一维纳米结构包括纳米线、纳米管和纳米带的制备是开展上述基础研究的前提条件。近年来，材料学家经过努力，采用各种方法，如气相法、液相法等成功地合成了金属Zn、Te、B和Ag等纳米带结构。下面介绍首次合成的金属Zn纳米带为例。

一块单晶硅片（10 mm × 20 mm）作为生长金属锌纳米带基底，硅片用一种标准溶液（30% H_2O_2/20% H_2SO_4）浸泡，然后用去离子水清洗。采用高纯 ZnS 纳米粉和石墨粉作为反应起始原料来制备金属Zn纳米带，将按质量比大约为 1:1 的

高纯ZnS纳米粉和石墨粉的混合物放置在陶瓷坩埚左边，经过处理的硅片置于坩埚的右边，也就是说从反应原料到硅片的方向就是载气流动的方向，然后在陶瓷坩埚上覆盖一块石英片以得到较高的蒸气压，再将陶瓷坩埚放在一个内径为 25 mm 的陶瓷管中部，随后将装有陶瓷坩埚的陶瓷管置于水平加热炉的加热中心区。在开始加热之前，首先通入高纯氩气并持续 1 h，以驱除反应腔中的氧气，然后抽真空，使气压达到 $5\times133.3\times10^{-5}$Pa。然后再次通入高纯氩气，并保持流速为 100 cm^3/s，随后加热炉迅速升温，在大约经过 5 min 达到 1 000℃，保持该温度 2 h，继续通高纯氩气直至反应炉自动冷却到室温。取出陶瓷坩埚，发现在硅片表面覆盖了一层白色絮状产物，用刀片刮下收集以待检测。图 17.2-12a 为合成的絮状产物的 XRD 谱图，由图可见，XRD 谱中呈现七个衍射峰，分析表明它们分别为（002）、（100）、（101）、（102）、（103）、（110）、（004）面的衍射峰，计算表明产物晶格常数分别为 $a=2.655\times10^{-10}$m 和 $c=4.928\times10^{-10}$m，这些与密排六方结构金属 Zn 标准谱峰及标准晶格常数完全对应。在样品中未观察到其他任何杂质。随后的能谱分析也验证了这一点。从以上分析表征可知，所制备的絮状产物为锌纳米结构。Zn 线状纳米结构的低倍扫描电子显微镜照片如图 17.2-12b 所示，照片显示纳米线状物大多数都是曲折的，一根线状物的宽度从表面看是变化的，比如宽度从大到小再到大；单根 Zn 线状纳米结构的高倍扫描电子显微镜照片如图 17.2-12c 所示，发现其形貌是带状的，截面为矩形，与以往报道过的纳米线或纳米管的形貌完全不同，其厚度大约为 20 nm。电镜形貌和单根纳米带的高分辨照片分别如图 17.2-12d 和 e 所示，从图 17.2-12d 可看出纳米带的宽度沿着其轴向是一样的，典型的宽度范围为 40～200 nm。在纳米带的端部或中间部分未观察到纳米颗粒的存在。选区电子衍射（SAED）和高分辨透射电子显微镜（HRTEM）照片（如图 17.2-12e）显示 Zn 纳米带为单晶且晶体结构完整，插入图为从垂直于纳米带轴向即沿［010］晶带轴方向记录的选区电子衍射图，表明纳米带的生长方向为 <100>。另外，如图 17.2-12e 记录了一根宽度大约为 100 nm 的锌纳米带的 HRTEM 二维晶格条纹，该图很清楚地显示了（001）和（101）晶面的面间距分别为 0.489 4 nm 和 0.209 9 nm。

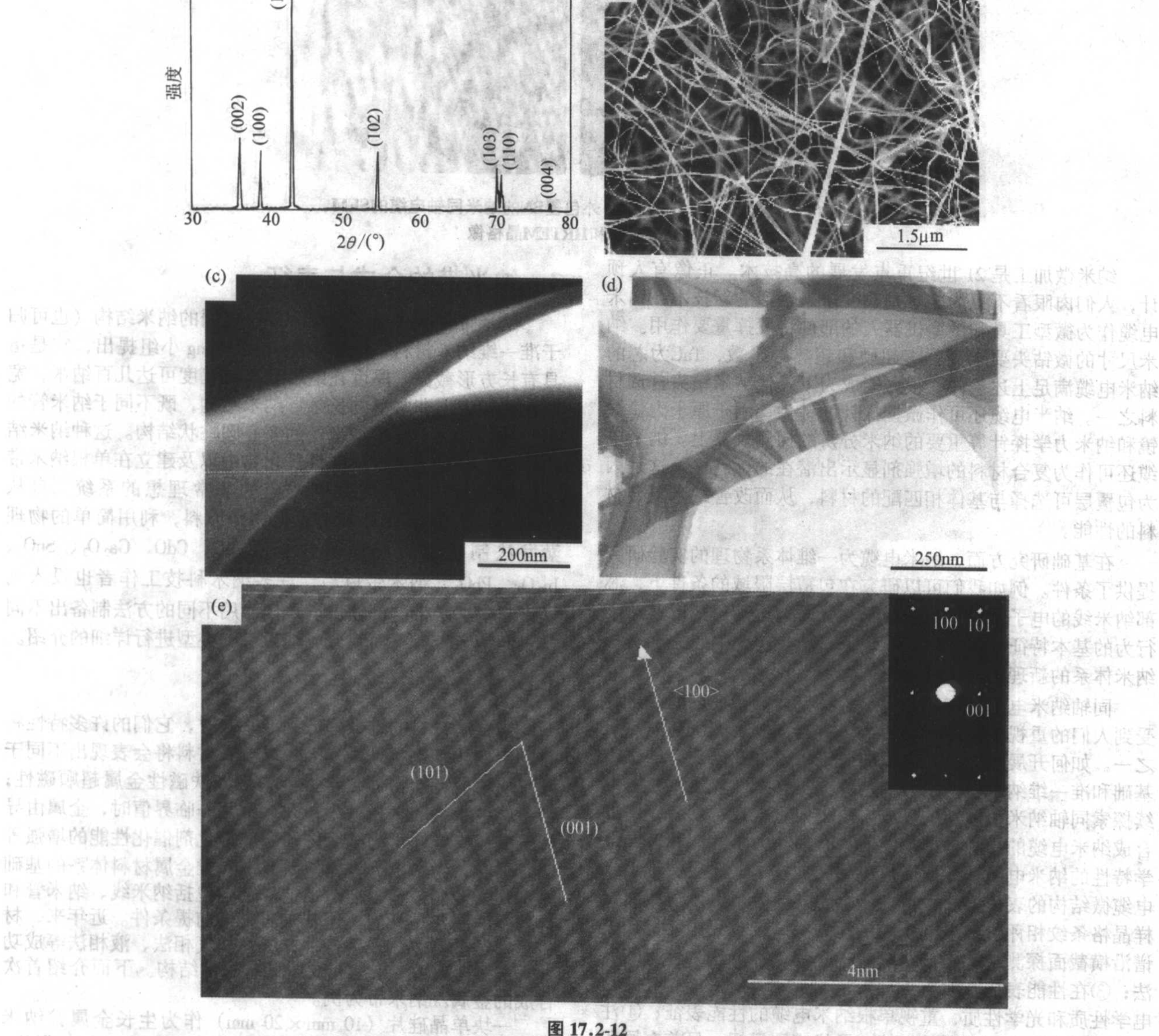


图 17.2-12
(a) 合成产物的 XRD 图谱；(b) Zn 纳米带的低倍形貌图；(c) 单根 Zn 纳米带的高倍 SEM 照片显示其形貌特点；(d) 几条平直和曲折的纳米带；(e) Zn 纳米带的HRTEM晶格像



3.2　二元化合物纳米带

与二元化合物纳米线相类似，二元化合物纳米带也主要包括氧化物纳米带、氮化物纳米带、碳化物纳米带、硫化物纳米带以及其他的半导体纳米带等。现分别对这些二元化合物纳米带进行介绍。

3.2.1 氧化物纳米带

半导体氧化物纳米带状结构2001年首次在世界上被发现并合成，这是继1991年发现多壁碳纳米管和1993年合成单壁碳纳米管以来准一维纳米材料合成领域的又一重大突破。半导体氧化物是功能和智能材料的基础，它们是制造功能元件的必须材料。半导体氧化物在透明导体、平板显示、气相液相传感和敏感器及智能玻璃等领域有重要的应用前景。该现象是美国亚特兰大佐治亚理工学院的三位中国科学家发现的，他们利用高温固体气相法，成功地合成了准一维氧化锌、氧化锡、氧化铟、氧化镉和氧化镓等宽带半导体体系的带状结构。这些带状结构纯度高、产量大、结构完美、表面干净，且体内无缺陷、无位错，是理想的单晶线型薄片结构。带状结构的横截面是一窄矩形结构，带宽为30～300 nm，厚度为5～10 nm，而长度可达几毫米。和碳纳米管以及硅和复合半导体线状结构相比，具有结构可控且无缺陷的宽带半导体准一维带状结构，而且具有比碳纳米管更独特和优越的结构和物理性能。这种结构是可以用来研究一维功能和智能材料中光、电、热输运过程的理想体系。半导体氧化物带状结构可以使科学家用一单根氧化物纳米带做成纳米尺寸的气相、液相传感和敏感器或纳米功能及智能光电元件，为纳米光电学打下坚实的基础。

随后，人们通过各种方法，如气相法、液相法、氧辅助生长法等成功地合成了各种氧化物纳米带结构，包括ZnO、In_2O_3、MoO_3、MgO、Al_2O_3、SnO_2、WO_3、和Ga_2O_3等等。最近，Wang等合成了ZnO纳米带组成的环状结构，这些为进一步研究基本物理现象打下了很好的基础。

3.2.2　氮化物和碳化物纳米带

在第1节中主要谈到了氮化物和碳化物纳米线的合成和表征，在这一部分主要讨论氮化物和碳化物纳米带的合成和表征。自从2001年合成氧化物纳米带以来，氮化物和碳化物纳米带也已经被大量合成；尤其是氮化物纳米带。如Gao等以Ge和SiO_2为原材料，在NH_3中合成了Ge_3N_4纳米带，GaN纳米带的合成；胡等利用Al粉在NH_3/N_2混合气氛中在1 200℃下制备出了AlN纳米带。合成的纳米带的形貌为截面是长方形的，其宽度约为30～500 nm，长度约100 μm。解等采用类似的方法，对AlN一维纳米结构进行了较深入的研究，通过工艺控制，能够获得不同形貌的AlN纳米带。所用原料为：纯Al粉和$AlCl_3$，在NH_3气氛下，在1 100～1 300℃的温度范围内会形成几种形态的AlN纳米带（如图17.2-13所示）。Bando等以SiO为原材料，在NH3中通过VS生长机制合成了Si_3N_4纳米带；Zhang等用Lr作催化剂，在低于780℃的条件下，通过Al/C/Li的固态反应制备出Al_4C_3纳米线和纳米带。纳米线的直径在5～70 nm，纳米带的厚度为5～70 nm，宽度为20～500 nm等等。下面以介绍AlN纳米带的合成和表征为例。

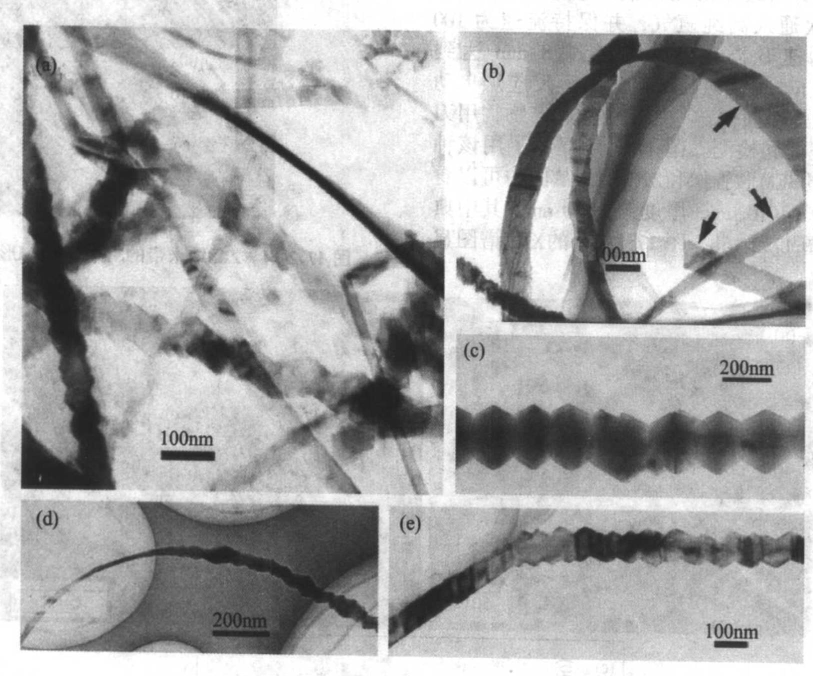


图17.2-13　AlN纳米带的TEM形貌像
(a) AlN纳米带的几种不同的形态：光边纳米带，锯齿纳米带以及两种形态的结合体；
(b) 箭头所示为几个光边纳米带的典型形貌；(c) 为一根典型的锯齿纳米带；
(d) 光边、锯齿纳米带的结合体，虽然形貌有改变，但生长方向没变；
(e) 光边、锯齿纳米带的结合体，随着形貌的改变，其生长方向也改变

3.2.3　硫化物纳米带以及其他的半导体纳米带

在2.1节中谈到了硫化物纳米线以及其他的二元化合物纳米线的制备和表征，在这小节中主要讨论硫化物纳米带以及其他的半导体纳米带的制备和表征。最近，许多硫化物纳米带以及其他的半导体纳米带都已相继被合成，如Wang和Zhu等采用ZnS粉体为原材料，在气相中采用热蒸发的方法合成了ZnS纳米带结构；Lee等在气相中也分别以ZnS粉体、ZnS粉体和SiO混合粉体为原材料，采用氢气辅助热蒸发和简单物理热蒸发的方法合成了ZnS纳米带和ZnS多晶纳米带结构。随后，解等以Au为催化剂，通过对ZnS粉体的简单热蒸发，在气相中成功地合成了ZnS多种纳米结构，如纳米线、纳米带和纳米颗粒等；张等采用ZnS纳米粉体为原材料，在气相

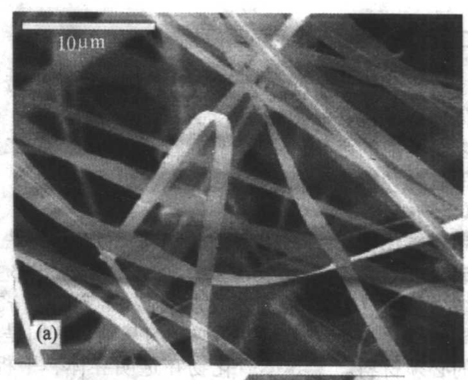
中成功地合成了ZnS纳米带结构；朱等采用氢气辅助热蒸发的方法，在气相中自组装形成了ZnS纳米带的网状结构；Zhu等采用微波照射法合成了CdS纳米带结构；Dong等、Hark等和蔡等分别采用CdS粉体和CdS纳米粉体为原材料，在气相中采用热蒸发的方法合成了CdS纳米带结构；Tsai等以 Fe_2O_3 为催化剂，在高温下通过热蒸发的方法合成了GaP纳米带结构；钱等采用溶剂热的方法合成了 Bi_2S_3 和 Sb_2Se_3 纳米带结构等等。下面主要介绍通过VLS和VS两种生长机制合成的ZnS纳米带为例子。

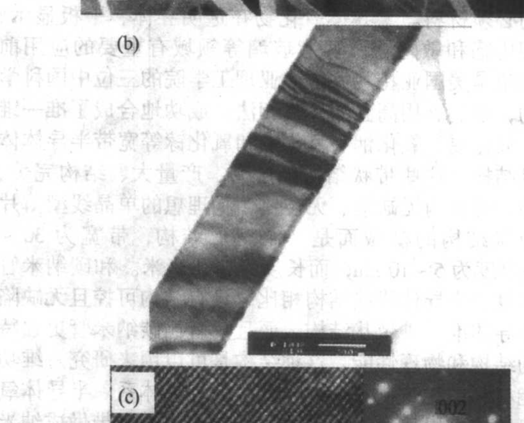
（1）通过VLS生长机制合成ZnS纳米带

合成过程如下：ZnS纳米带的制备是在高温加热炉中进行的，以ZnS粉体为原材料，镀有Au纳米颗粒的硅片为衬底，反应源的温度为1 293 K，反应气体为200 cm^3/s Ar 和5 cm^3/s H_2的混合气体，总的反应气压约为150×133.3 Pa，反应时间为30 min。图 17.2-14 显示了衬底温度在 1 073～1 123 K 范围内合成的 ZnS 纳米带结构：图 17.2-14 a 为ZnS纳米带的SEM形貌像；图 17.2-14 b 为单个ZnS纳米带的TEM形貌像，显示了该纳米带的宽度为337 nm；图 17.2-14 c 纳米带的HRTEM晶格像和SAED（图 c 中插入）显示了ZnS纳米带是单晶六角结构，并且该纳米带的生长方向是［001］。

（2）通过VS生长机制合成ZnS纳米带

采用的原材料为ZnS纳米粉体（平均尺度约为 50 nm），反应是在高温加热炉中进行的：首先将装有ZnS纳米粉体的氧化铝舟放入高温加热炉中中心区域，一大小为 0.5 cm×4 cm的硅片作为衬底（离原材料约为 2 cm），在开始加热之前，首先通入高纯氩气并持续 3 h，以驱除反应腔中的氧气，然后抽真空。然后再次通入高纯氩气，并保持流速为 100 cm^3/s，随后加热炉迅速升温，在大约经过 8 min 达到 1 050℃，保持该温度 1 h，继续通高纯氩气直至反应炉自动冷却到室温。发现在硅片表面覆盖一层白色絮状产物，用刀片将其刮下收集以待表征和检测。图 17.2-15 显示了用该种方法合成的ZnS纳米带的SEM形貌像和XRD谱。从图中可以看出该纳米带的宽度约为 1～10 μm，厚度约为 20 nm，其中典型的ZnS纳米带结构见图 17.2-15b，图 17.2-15c 的XRD谱图显示该纳米带为六角结构。





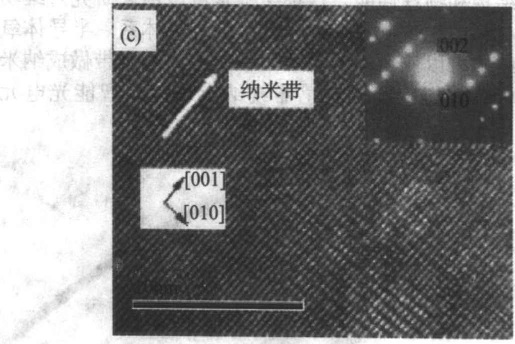


图 17.2-14　ZnS纳米带的SEM、TEM形貌像和HRTEM晶格像

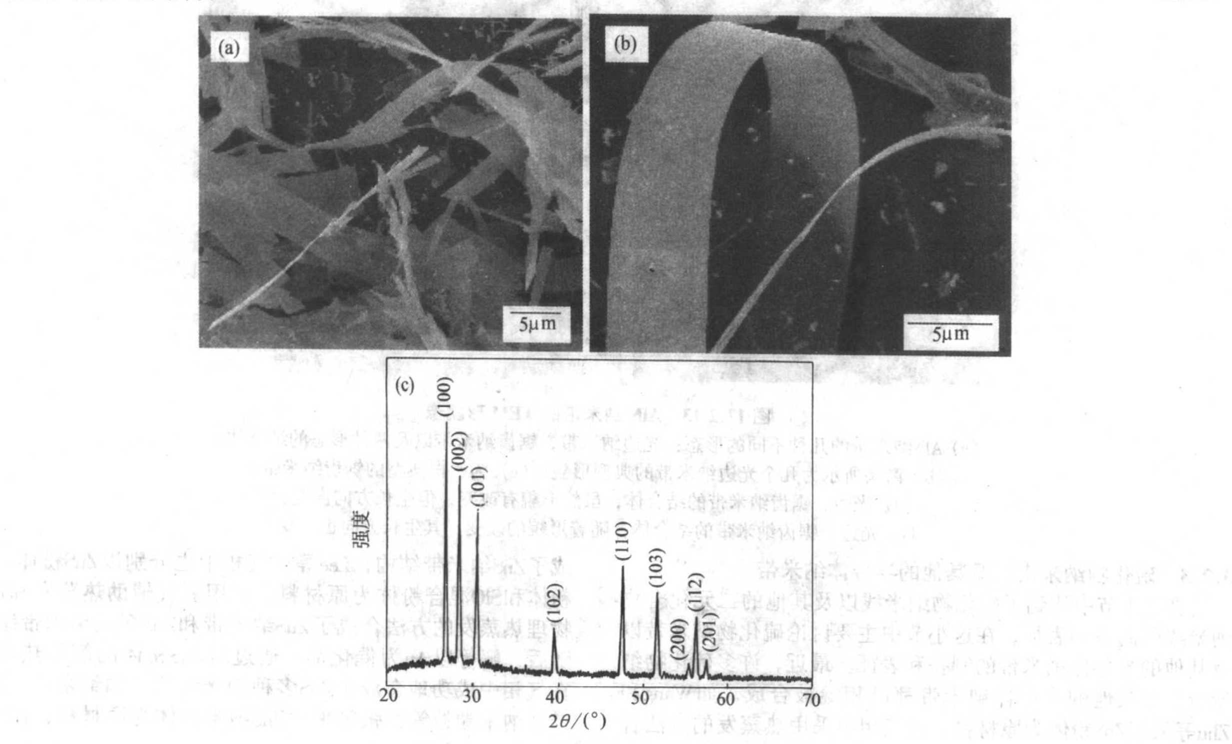


图 17.2-15　ZnS纳米带的SEM形貌像和XRD谱



一般来说，Ⅱ－Ⅵ族半导体纳米线结构生长方向通常为［001］，相应的纳米带和纳米片结构生长方向通常为［010］。然而，由于合成方法和合成条件的不同，导致了一些Ⅱ－Ⅵ族半导体纳米结构沿着不同的方向生长，如张等报道了ZnS纳米线的生长方向为［110］，Wang等和Zhu等报道了ZnS纳米带的生长方向为［001］，Lee等报道了ZnS纳米带的生长方向为［120］，而在该实验中发现大多的ZnS纳米带的生长方向为［001］，而［100］和［10$\bar{1}$］生长方向也经常被发现，图17.2-16显示了ZnS纳米带的TEM形貌像和HRTEM晶格像。

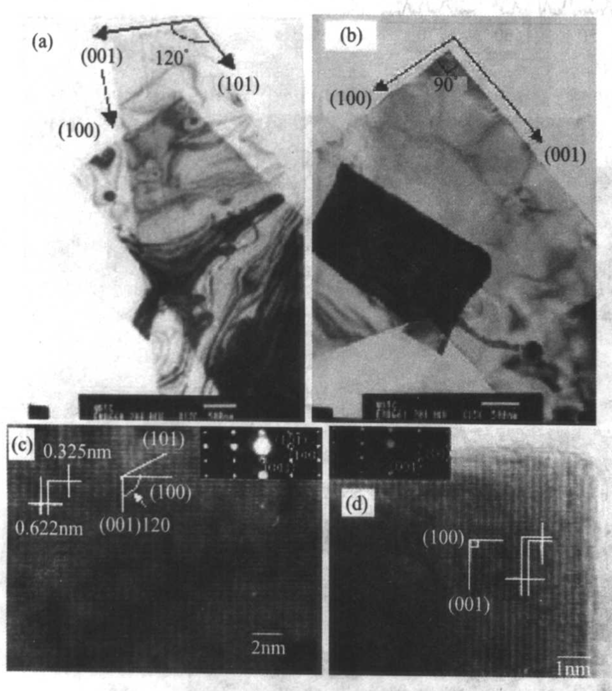


图 17.2-16 ZnS纳米带的 TEM 形貌像和HRTEM晶格像

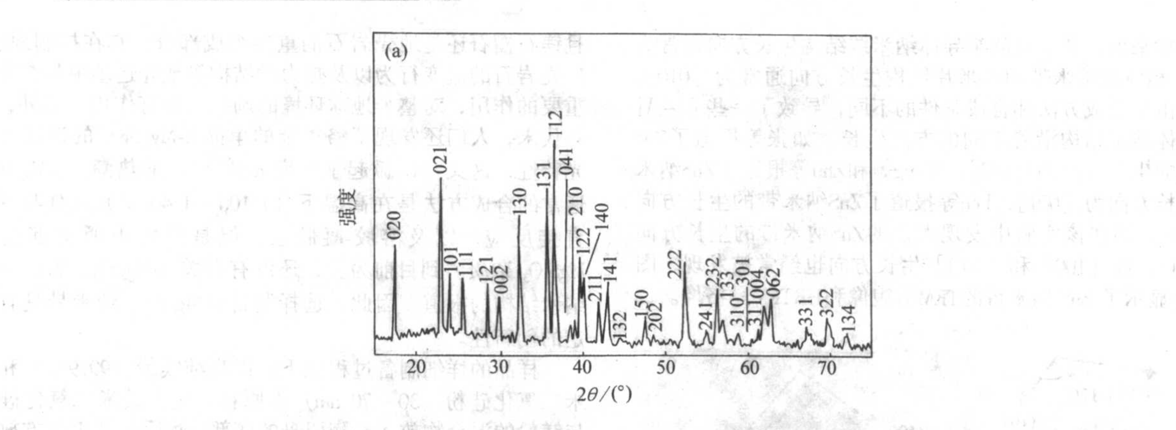
3.3 多元化合物纳米带

低维纳米材料是当今先进材料的一个非常重要的领域。准一维纳米结构材料更是激起人们广泛的研究兴趣，因为它们的一些奇异的光、电、磁、热、力等性质。研究它们的这些不同于常规材料的性质，不仅对基础研究是非常重要的，而且为未来纳米器件的应用奠定了坚实的基础。纳米带是低维纳米材料的一种可以更加全面地研究输运现象与维数之间的关系的一种理想的对象。最近，在这些材料中，单质和二元化合物已经大量合成。然而有关三元化合物纳米带或多元化合物纳米带的报道还很少。本小节介绍利用纳米二氧化硅作为氧化剂与镁粉反应，通过 VS 机制成功地合成了 α-Mg_2SiO_4 三元化合物纳米带。

α-Mg_2SiO_4 是镁石榴石的一种，由 SiO_4 四面体和处于八面体中的 Mg 组成。它的物理化学性质在研究太阳系星云物质以及行星的分裂的科学和技术界起着至关重要的作用。而且镁石榴石还是地壳岩石的重要组成部分，它在控制地震、地壳岩石的流变行为以及热力学结构等地壳运动中起着非常重要的作用，对整个地球环境的调控也很有作用。另外，80年代末，人们还发现了铬掺杂的单晶 α-Mg_2SiO_4 的近红外激光特性，这又一次掀起了研究 α-Mg_2SiO_4 的热潮。α-Mg_2SiO_4 通常的合成方法是在高温下（1 100～1 400℃）MgO 与 SiO_2 直接反应，以及溶胶-凝胶法，但是产物中通常都会有 $MgSiO_3$ 杂质。到目前为止，还没有有关 α-Mg_2SiO_4 的准一维纳米结构的报道。因此，选择制备 α-Mg_2SiO_4 纳米带具有一定的创新性。

样品的详细制备过程如下：以高纯镁粉（99.9%）和纳米二氧化硅粉（30～70 nm）为原料，先将纳米二氧化硅粉与镁粉的混合物放入一陶瓷舟的底部，然后在其正上方放置一陶瓷片，将该陶瓷舟放入一置于水平加热炉内的陶瓷管中（内径 25 mm）。在开始加热之前，先通入高纯氩气，保持流量为 200 cm^3/s，时间为 3 h，以驱除反应腔中的氧气，然后抽真空。抽完真空后继续通入氩气，并保持流量为 200 sccm，随后加热炉迅速升温到 1 100℃，保温 1 h。待系统自然冷却至室温，在陶瓷舟出气端的壁上发现有一层白色、絮状的东西，将其收集起来以备随后的测试和表征。

α-Mg_2SiO_4 纳米带的结构和形貌表征：合成样品的物相分析是在 X 射线衍射仪上进行的，如图 17.2-17a 所示，图中所有的 X 射线衍射峰都与 α-Mg_2SiO_4 块体相结构［空间群为 P_{bnm}（62）］相一致，晶格常数 $a = 4.755 \times 10^{-10}$ m，$b = 10.198 \times 10^{-10}$ m，$c = 5.979 \times 10^{-10}$ m（JCPDS）。没有发现其他杂质相。α-Mg_2SiO_4 纳米带的典型SEM形貌像如图 17.2-17 所示 b 低放大倍数；c 高放大倍数。从图 17.2-17b 可以看到许多线状的弯曲的纳米结构，长度可达数十微米，而且产量很大，单根的 α-Mg_2SiO_4 线状结构的放大图 17.2-17c 显示其形貌是带状的，截面为矩形，宽度为几百纳米，厚度为几十纳米，宽厚比为 10～50，沿着长度方向非常均匀，与以往报道的纳米线或纳米管的形貌完全不同。TEM（图 17.2-18a 和 b 所示）、高分辨电镜（HRTEM）和选区电子衍射（SAED）（图 17.2-18c 所示）显示这些 α-Mg_2SiO_4 纳米带为单晶且晶体结构完整。插入图为垂直于纳米带的轴向即沿着［010］晶带轴方向记录的选区电子衍射图，与 XRD 的结果非常一致。结合高分辨电镜的晶格条纹图分析发现其晶格间距为 0.476 nm 和 0.598 nm 分别对应于 α-Mg_2SiO_4 的（100）和（001）面的面间距。α-Mg_2SiO_4 纳米带的表面是原子级清洁的，没有其他非晶结构。并且结合HRTEM和SAED可知纳米带的两个较宽的平行的面为｛010｝面。这个面是一个非极性、密堆面，具有小单位面积（28.6 $Å^2$），小的表面弛豫能为 1.28 J/m^2，是 α-Mg_2SiO_4 的主要解理面，是干燥条件下最稳定的面。因此，这些具有｛010｝平行表面的 α-Mg_2SiO_4 纳米带比以其他面为平行面的带要稳定。与此同时，还用EDS测量了纳米带的成分，如图 17.2-18d 所示。由图分析可知，纳米带的组分为 Mg 28.4%、Si 14.2%、O 57.4%（质量分数），非常接近 Mg_2SiO_4 的化学配比（Mg:Si:O = 2:1:4）。



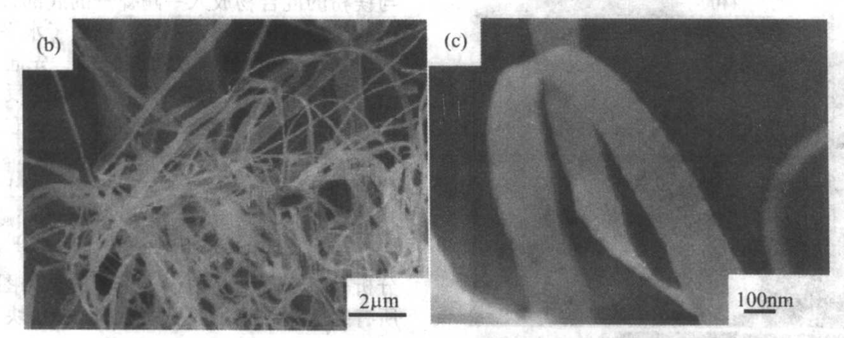


图 17.2-17

(a) α-Mg_2SiO_4 纳米带的XRD衍射图；(b)、(c) α-Mg_2SiO_4 纳米带的典型SEM形貌像

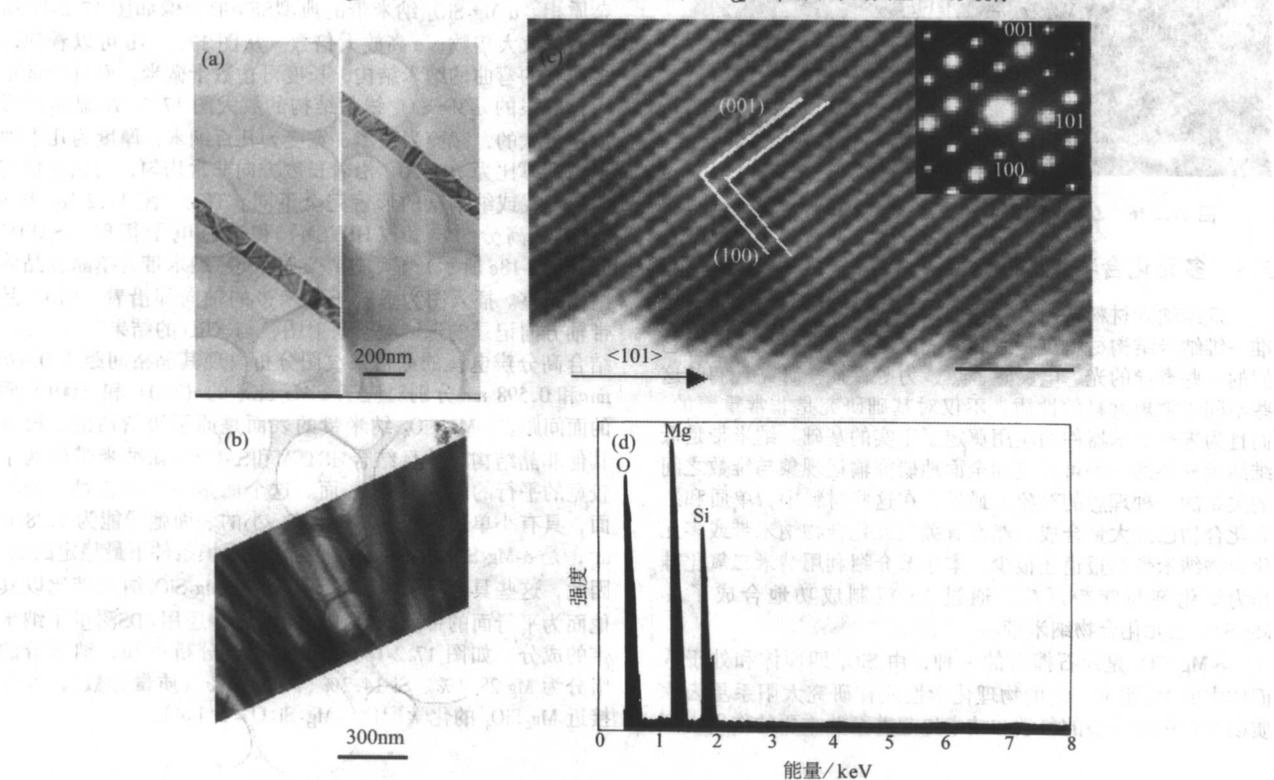


图 17.2-18　α-Mg_2SiO_4 纳米带的 TEM 照片

(a) 制备时间为 30 min；(b) 60 min 和 α-Mg_2SiO_4 纳米带的；(c) HRTEM照片，插入图为沿 <010> 方向入射的SAED；(d) 相应的EDS

编写：张立德　（中国科学院固体物理研究所）
解思深　（中国科学院物理研究所）



第3章　纳米结构和纳米阵列的制备、表征

以纳米结构器件和量子器件为背景的纳米结构体系已成为纳米材料研究的前沿热点。纳米结构是指至少在一个维度上尺寸介于 1～100 nm 之间的结构，它是以纳米尺度的物质单元为基础，按一定规律构筑一种新的体系，它包括零维、一维、二维体系。这些物质单元包括纳米颗粒、稳定的团簇或人造原子、纳米棒、纳米线、纳米带、纳米环、纳米管及纳米尺度通道或孔洞等。纳米结构的物质单元如果按照一定的规则排列就是纳米阵列，它是一种特殊的纳米结构。纳米结构和纳米阵列由于具有奇特的理化性能，因而将在一些纳米器件中有潜在的应用价值。

最近，一些新奇的纳米结构或纳米结构单元的合成及其性能的初步探索将引起纳米界一个新的研究热潮。2004 年王中林小组报道了利用固-气路线通过一个外延极化纳米带自环绕过程合成ZnO纳米环，这种由极化电荷诱导而成的纳米环结构在激子荧光中显示出Aharonov-Bohm（简称 A-B）量子干涉的振荡特性，他们预言了这种纳米结构具有压电性能，可望在纳米尺度的传感器、变频器和共鸣器中有潜在应用。与此同时他们合成了ZnO螺旋纳米结构，它是一种用来理解纳米尺度上压电和铁电性能的理想体系。对形成这种螺旋结构的弹性能的定量分析可以提供一种测量自发极化诱导的静电能的手段，进而可能用来测量纳米带结构的偶极矩和表面电荷分布。这些压电和铁电纳米带结构可能会用在纳米感应器、基于纳米弹簧的变频器和激励器以及微机电系统（MEMS）和纳机电系统（NEMS）上的可调功能元件；螺旋纳米弹簧结构的螺距可调，有望用于分开DNA双螺旋链和裁剪DNA 结构。2001 年韩国Jang等人首次利用等离子体化学气相沉积，以Ni作催化剂在 Si衬底上制备了碳纳米尖端。他们发现这种纳米结构在未进行任何处理时就能显示出很好的场电子发射性能。其中发射电子的开启电场为0.1 V/μm，被认为是目前发射电子开启电场最低的材料，在1.25 V/μm的电场下它能发射电流密度为 186 $\mu A/cm^2$ 的电流，这种低的开启电场和高的均匀的发射电流主要是由于这种尖端的结构和具有高的尖端密度（400 tips/μm^2）。非晶碳纳米尖端也具有很好的场电子发射性能，其中发射电流密度为 10 $\mu A/cm^2$ 时的开启电场为 1.6 V/μm，当电场阈值为 3.8 V/μm 时，发射的电流密度为 10 mA/cm^2；在电场为 4 V/μm 时，发射的电流密度为 34.42 mA/cm^2。

纳米结构的出现把人们对纳米材料出现的基本物理效应的认识不断引向深入。无序堆积而成的纳米块体，由于颗粒间的界面结构的复杂性，很难将由量子尺寸效应和表面效应所导致的奇特理化效应的机理搞清楚。而纳米结构可以把纳米材料的物质单元分离开来，这就使研究单个纳米结构单元的行为、特性成为可能。有趣的是一些有序纳米结构本身就可以作为一些原理性的器件（譬如光子晶体、分光元件、线栅等）。而纳米阵列作为一种有序结构的特点在于它不单体现了纳米结构单元的集体效应，而且它能反映单一纳米结构或单元所不具备的协同效应、耦合效应等。更为重要的是人们可以通过对纳米结构单元的控制（包括形貌、尺度、成分、晶体结构等）来实现对其性能的调制。

纳米结构和纳米阵列的合成已有很多报道，在此基础上对它们的性能在一定程度上也进行了研究。通常纳米结构可以通过“top-down”和“bottom-up”路线来制备，这里着重介绍采用“bottom-up”路线来合成几种纳米结构和纳米阵列。其中包括多通道氧化铝模板、大面积有序孔洞结构、纳米颗粒以及基于这些有序结构合成的有序纳米阵列。同时将阐述相应结构和阵列的输运、光学、磁学、谱学等性质。

1　氧化铝模板的制备技术

氧化铝模板的制备经历了一个漫长的历史过程。早在1953 年，美国铝公司铝研究室的 F. Keller等就报道了利用电化学方法制备多孔氧化铝膜，并利用电子显微技术研究了多孔氧化铝膜的结构特征。但由于工艺的局限性，他们合成的氧化铝膜的通道的分布是无序的。在以后的 20 年内，有关多孔氧化铝的研究取得了一定的进展。但直到 20 世纪 80 年代以后，随着纳米科学技术的诞生与崛起，有关氧化铝模板的合成及其相关的组装技术才逐步提到日程上来。在 90 年代初，M. Moskovits 小组合成了孔密度达 10^{10}～$10^{11}/cm^2$ 氧化铝模板。随后，C. R. Martin 等小组合成了有较大范围孔径的氧化铝模板（12～250 nm）。

1995 年日本京都大学化工系的 H. Masuda 首次报道了用两步法合成双通氧化铝模板，这种氧化铝膜是由高度有序六角密排的多通道阵列组成的。之后，他们改进了合成技术，采用刻蚀技术制备了 SiC 六角有序纹理阵列，然后在铝片上成型形成大面积的有序纳米纹理阵列，再进行阳极氧化，最终合成了在微米尺度上长程有序的几乎完美无缺的六角多通道阵列的氧化铝模板。最近这一小组利用类似的技术合成了非常规则的矩形、三角形的氧化铝模板。他们在氧化铝模板制备方面的工作无疑是划时代的，目前大部分从事模板阵列组装的小组均采用了 H. Masuda所提出的模板制备工艺。

下面将系统地介绍用二次阳极氧化法制备氧化铝有序阵列模板的工艺及氧化铝模板的结构表征，并初步分析氧化铝模板有序通道阵列的形成机理。

1.1　氧化铝模板的制备

氧化铝模板的制备主要包括三个过程：预处理、阳极氧化和后续处理。

1）预处理过程　铝片（纯度为 99.999 %，厚度为 0.2～0.3 mm）的预处理是整个氧化铝模板制备过程中的一个关键部分，它的效果如何对于模板的有序性有较大的影响。首先，将铝片依次在丙酮和乙醇中清洗以去除表面的油污。然后，在真空中将铝片在 450℃下退火，退火处理的目的是消除铝片内部的机械应力，同时也使晶粒长大。随后，在无水乙醇和高氯酸的混合液中进行电化学抛光。最后，将已抛光的铝片用去离子水清洗几次，晾干，得到的是表面非常平整、光亮的高纯铝片。

2）阳极氧化过程　高纯铝片的阳极氧化是一个典型的自组装过程，一般通过调节电解质溶液的类型和浓度、阳极电压、温度和氧化时间来实现高度有序的多通道氧化铝模板的自组装。采用二次阳极氧化法来制备氧化铝模板的工艺流程如图 17.3-1 所示，以草酸作为电解质溶液为例。首先，将预处理的高纯铝片在草酸溶液中进行第一次阳极氧化，如图 17.3-1a 所示，所得到的多孔氧化铝膜的顶部的有序性比较差。然后，将第一次氧化得到的氧化铝膜用磷酸和铬酸的混合溶液在 60℃腐蚀 6 h。此时，在铝片表面上可以得到比较有序的六角形的凹坑阵列（图 17.3-1b）。一次腐蚀的时间可以随意调整，但是随着一次氧化时间的增加，上述的六角形凹坑阵列结构的有序性也会随之提高。

最后，二次阳极氧化是在六角凹坑阵列上进行的，二次



氧化的条件与一次氧化的基本相同，即在相同的电解质溶液、相同的电压、相同的温度下，只是氧化时间较长，二次氧化的时间通常是由所需的模板厚度来决定的。在二次氧化过程中，随着氧化时间的增长，孔分布更加均匀，形成高度有序的多孔氧化铝模板（图 17.3-1c）。

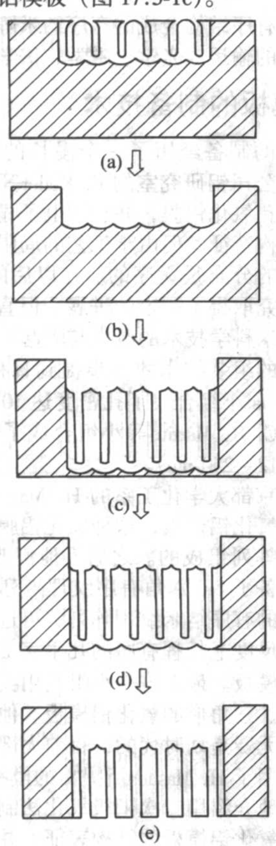


图 17.3-1　制备氧化铝模板工艺流程图

在硫酸溶液中也可以利用类似的合成技术制备孔径较小的氧化铝模板。由于在一定条件下利用硫酸溶液腐蚀铝的速度比草酸的要慢，所以，在硫酸溶液中的二次氧化时间一般比在草酸溶液中的长，这样才能制备出比较厚的氧化铝模板。

3）后续处理过程　通过对多孔氧化铝膜的后续处理可以合成双通氧化铝模板，即氧化铝有序通道阵列模板（AAM），这一过程包括两个步骤：去背面铝和去障碍层。

最早用来去除氧化铝膜背面铝的方法是用饱和的氯化汞溶液，使用少量的氯化汞滴在氧化铝膜背面剩余铝表面上，静置一天，利用汞的催化作用，使铝生成氧化铝，从而除去剩余铝。汞对环境、人体的毒性大，废液不好处理，去除铝时不易控制，且去除铝时不彻底，易有剩余，成功率低。为了高效、无毒害、低成本、快速去除氧化铝模板背面剩余铝，中国科学院固体物理研究所张立德小组进行了这一方面的探索，并找到了新的去铝方法，是采用少许饱和四氯化锡溶液滴在背面铝上，然后用去离子水清洗所生成的锡。采用这种方法具有速度快、去铝干净和可控性好的特点。

去除背面剩余铝后，在孔的底部仍保留一层致密的氧化铝障碍层（图 17.3-1d），在稀磷酸溶液去除障碍层（这一过程也称扩孔），最终得到氧化铝有序通道阵列模板（图 17.3-1e）。

1.2　氧化铝模板的结构与表征

从单面氧化铝模板的结构示意图（图 17.3-2）可以看出，氧化铝模板是由很多规则的六角形的单元（Cell）所组成的，结构单元间彼此呈六角密排分布，有序孔占据结构单元的中间位置，因而氧化铝模板是由六角密排高度有序的孔阵列构成的。孔的轴向与其表面垂直，孔的底部和铝片之间隔了一层障碍层（barrier layer）。

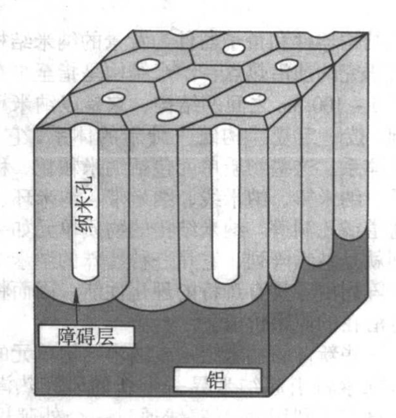


图 17.3-2　氧化铝模板的结构示意图

图 17.3-3 是中国科学院固体物理研究所张立德小组在 0.3 mol/L 草酸溶液、40 V 直流电压条件下合成的有序的双通氧化铝模板的 SEM 形貌图。大面积比较有序的纳米通道阵列模板的表面形貌如图 17.3-3a 所示，完整有序区域为1～2 μm，其对应通道（或孔）密度约为 $10^{10}/cm^2$，通过适当控制后续处理过程得到表面非常干净的模板。在一个晶界范围内可以合成高度有序六角密排的氧化铝模板（图 17.3-3b），其中通道直径约为 50 nm，相邻通道与通道的间距为 100 nm，进一步的结果显示模板的通道整齐、均匀、平行排列（图 17.3-3c），而且通道与表面垂直（图 17.3-3d）。

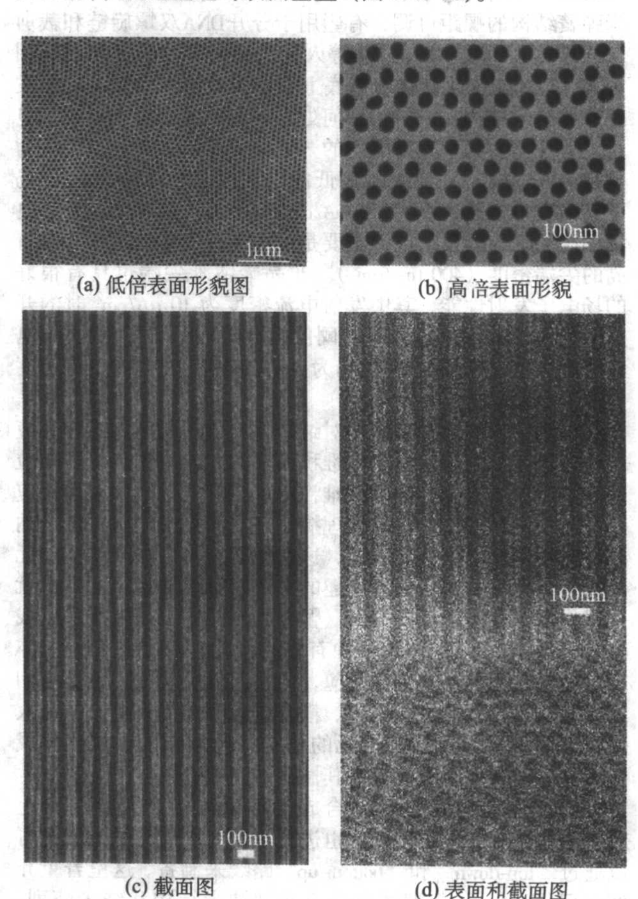


图 17.3-3　氧化铝模板的 SEM 照片



1.3　氧化铝模板有序通道阵列形成机理的探索

以草酸作为电解质溶液为例，电解电流随电解时间变化关系曲线如图 17.3-4 所示。电解电流从开始的峰值迅速达到最低值，然后缓缓升到最高值，随着反应的继续，时间的加长，其电流值下降。由此可将整个电化学阳极氧化过程分为四个阶段。第一阶段：电化学反应一开始在高纯铝片表面形成均匀致密的氧化层膜。铝的导电性也由高导电态变成低导电态，表现为电流值的迅速锐减；第二阶段：孔在氧化层膜上随机成核；第三阶段：孔在成核位置沿电场方向逐渐生长。孔与孔之间有很强的作用力，它们之间自发地调整位置，最后形成六角密排结构，使得体系的自由能达到最小值，结构最稳定；第四阶段：孔在彼此调节位置时的稳态生长过程。随着有序孔的生长，孔深加长，电流渐渐趋于稳定。

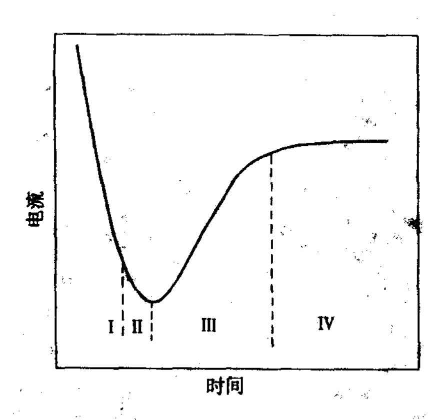


图 17.3-4　阳极腐蚀过程电流与时间的变化关系

多孔氧化铝膜的形成机理，目前已经有大量的研究结果。在Keller等人提出多孔氧化铝膜结构模型后，最初人们认为，阳极氧化条件下金属铝表面形成的氧化层膜是由非晶态和晶态两种氧化铝组成的，在酸性溶液中，非晶态组分被溶液溶解而形成孔洞，剩下晶态的多孔型骨架；而Thompson等人的实验结果表明，阳极氧化铝多孔层的形成主要是由于铝表面的显微结构不平整而导致电流分布不均匀，在表面突出的部位生长，出现脊状结构，脊状骨架之间的区域为氧化膜形成多孔结构创造了条件；随后，Thompson等人又发展了这一模型，认为阳极氧化过程中铝离子的水解和沉积对纳米孔洞的形成起到了关键作用；徐源等人对电化学阳极氧化条件下金属铝表面氧化膜的形态和阳极电流密度之间的关系进行了深入研究，建立了“临界电流密度”模型。

对于特定密度与温度的电解质溶液阳极氧化过程，总存在一个临界电流密度 J_c，当回路的电流密度 $J > J_c$ 时，合成出的氧化铝膜为完全致密型，相应的电流效率为 100%；当 $J < J_c$ 时，合成出的氧化铝膜为多孔型，相应的电流效率下降到 60%以下。如图 17.3-5 所示，图中a、b、c 分别对应于 $J > J_c$，$J = J_c$，$J < J_c$ 的情形：当 $J > J_c$ 时，在电场的作用下，O^{2-}/OH^- 离子跨过OE界面向MO界面运动，同样，Al^{3+} 离子由MO界面向OE界面运动，Al^{3+} 直接在OE界面处复合成 Al_2O_3 不流入电解液中；当 $J = J_c$ 时，一部分 Al^{3+} 通过 OE 界面流入电解液，另一部分继续成膜；当 $J < J_c$ 时，所有 Al^{3+} 通过 OE 界面流入电解液。临界电流密度效应的发现为人们勾勒出阳极氧化过程阴阳离子的动力学行为规律，揭示了致密型氧化膜与多孔型氧化膜之间的内在联系。

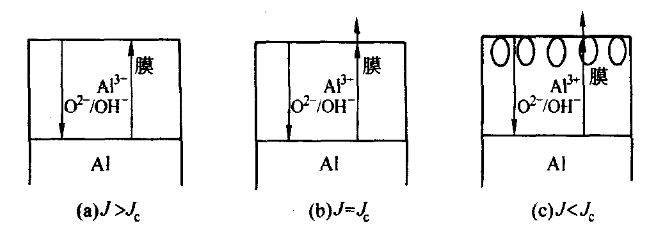


图 17.3-5　阳极氧化生长过程临界电流密度效应

1998 年德国马普结构物理研究所 F. Müller小组提出的体膨胀应力模型，对增进人们对其生长机理的认识也是很有意义的。体膨胀应力模型认为在稳态氧化过程中Al由于被氧化成 Al_2O_3 的体积比等量Al的体积大，由于体积不断膨胀而导致每个孔都对周围产生了应力作用。应力的均匀作用使得孔自组织按照六角密排方式排列以使体系能量最低、结构最稳定。体膨胀应力模型首次定性解释了自组织原理在有序孔生长过程中的作用，应力作用根源不应是氧化过程体膨胀，而是引起体膨胀效应的电场力的作用。此外，体膨胀模型对孔的形核过程难以应用，只有电场力导致体膨胀才能完整解释有序孔形核与生长全过程。

2　大面积有序孔洞材料的制备

越来越小的表面纳米结构因其优越的理化性能一直是纳米材料领域的重要研究方向之一，其制作方法也多种多样，如传统的刻蚀方法，包括光刻蚀、X 射线刻蚀、电子束刻蚀、AFM刻蚀以及STM刻蚀，但是这些方法通常操作烦琐、代价昂贵、产出低或者受限于光波长。寻找新的、非传统的表面纳米结构制作方法，以较低的成本、简单的操作获得形态易于控制的表面纳米结构是促进纳米材料规模化生产、应用以及走向器件化的重要措施。二维胶体晶体胶体法就是这样的方法之一。

胶体通常是指颗粒尺寸在 1～1 000 nm 之间的特殊分散体系。一般称分散颗粒为胶体颗粒，它们在液态介质中做无规则的热运动（布朗运动）。胶体科学诞生 140 多年来，在化学、生物、材料科学、凝聚态物理、应用光学和流体动力学中得到广泛研究。

制备均一稳定的单分散胶体颗粒是该学科的一个重要内容，这些胶体颗粒的特征是颗粒尺寸、形状、成分、表面性质均一。在单分散胶体颗粒的制备过程中，在颗粒界面自由能最小化的驱动下，这些非晶的颗粒在成核和生长过程中常常趋于球形。现在普遍使用的单分散颗粒制备方法有无机氧化物沉淀法和乳浊液聚合法。例如，可以用正硅酸乙酯水解来制备二氧化硅单分散胶体球，用苯乙烯聚合来制备聚苯乙烯单分散胶体球。现在已经可以获得单分散的胶体商品，用于科研或工业生产。

近年来，对胶体晶体的研究越来越引起人们的重视。自然界中存在的许多病毒、蝴蝶翅膀、古老的空棘鱼、美丽的蛋白石都是胶体晶体（自然界中的蛋白石是由无色的二氧化硅胶体球组成的胶体晶体）。所谓胶体晶体是一种典型的有序胶体体系，是单分散的胶体颗粒（通常是聚苯乙烯或 SiO_2 胶体球）自组织形成的长程有序结构。胶体晶体本身可作为一种功能材料，可用做光学带隙材料、探测器、解调器、光线路等，同时胶体晶体可以作为一种灵活的模板合成其他材料，如二维、三维有序孔材料，有序球、空心球阵列，周期纳米颗粒阵列，甚至有序的一维纳米管、纳米棒、纳米柱阵列等等。所以对于胶体晶体和以其作为模板工具的研究在国际上是一个研究热点。

下面着重介绍二维胶体晶体的制备工艺和结构表征。

二维胶体晶体是指单分散的胶体球自组织形成的长程有序的单层或双层结构。单分散的胶体球可以在固体衬底或液体表面上自组织形成二维胶体晶体。按其形成过程大致可以分如下三种，其中二维胶体晶体在气-固界面的合成方法较为成熟，应用得也很广泛。利用以下三种方法制备的二维胶体晶体都是由许多晶畴组成的，最大晶畴所包含的胶体球的数目可达 10^6，晶体中的颗粒是相互接触的，晶格常数可通过调节胶体球的直径来实现。

1）液-气界面上形成。胶体球在液-气界面上自组织形成二维胶体晶体，再用 Lan gmuir-Blodgett方法转移到固体衬底上。用于这种制备方法的胶体球必须要进行表面修饰，使其被分散到液-气界面上时只是部分地浸入液体中，从而通过胶体球之间的相互吸引作用形成二维胶体晶体。可以通过改变胶体球的大小、浓度、表面亲水性、表面电荷密度及承载液体的类型来改善二维胶体晶体的结晶性质。

2）电泳沉积　通过把一滴胶体溶液限制在两片导电玻璃之间，加上电场，使得吸附在阳极上无规则排列的带负电胶体球相互移动达到平衡，形成二维胶体晶体。这种方法主要的调节参数就是加在玻璃片上的电压。

3）二维胶体晶体固-气界面上的形成是一个自组织过程。在胶体球悬浮液的边缘，曲率半径较大，蒸发率较高，所以在边缘先形核。随着溶剂的进一步蒸发，溶剂的对流将胶体球输送到边缘，在相邻胶体球之间形成凹月面，在表面张力作用下，胶体球自组装成二维胶体晶体。在合成过程中，要求溶剂的蒸发率较低；衬底表面要洁净、平坦（起伏应比颗粒直径小得多）、化学成分均一、有好的亲水性；衬底和胶体球表面带同种电荷，在静电排斥作用下，胶体球可以在液膜中保持好的流动性，易于胶体晶体的长大；胶体球粒径的偏差越小越好，这样可以保证获得大尺度的二维胶体晶体。二维胶体晶体形成过程如图 17.3-6 所示。

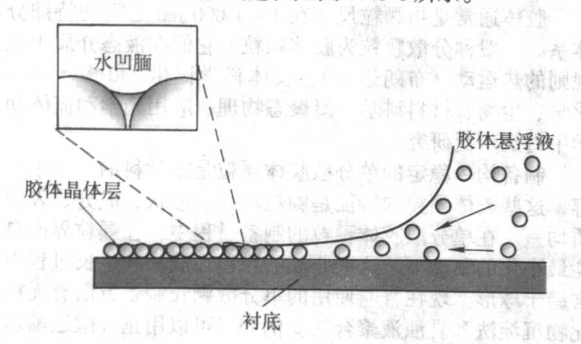


图 17.3-6　二维有序胶体晶体形成示意图

二维胶体晶体的合成方法主要有滴涂法、旋转法、垂直提拉法。

2.1　滴涂法

滴涂法首先是由Micheletto等人提出来的。将一小滴胶体球悬浮液滴在衬底上，然后将衬底固定在一个可以控温的器件上，并置入密闭的箱子中，箱子相对于水平位置略微倾斜一个角度（同时衬底也倾斜同样的角度），如 3°～15°（使小液滴保持在倾斜的衬底表面而不致滑落），控温器件使衬底温度高于外界温度大约 1℃。衬底略微倾斜的目的是使胶体球悬浮液滴产生一个形变，以致小液滴较高的一端由于最先蒸发完溶剂而形核，随着溶剂的不断蒸发，晶体的长大将自上向下进行。控温和密闭的作用是使胶体球溶剂有一个较低的蒸发速率，确保自上向下顺序干燥。当溶剂完全蒸发后，就会在衬底表面形成单层胶体晶体，装置如图 17.3-7 所示。

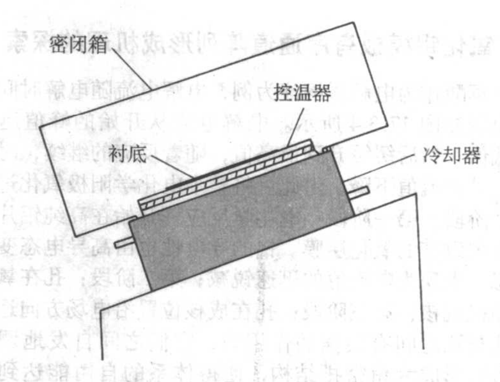


图 17.3-7　滴涂法合成二维胶体晶体装置图

图 17.3-8 显示的是中国科学院固体物理研究所蔡伟平等采用滴涂法合成的单层二维胶体晶体的SEM照片。从中可以看出，二维胶体晶体是由大面积有序排列的胶体球组成的，胶体球的直径约为 350 nm。胶体球的间隙之间是孔洞结构，这些大面积间隙的排列就形成了大面积有序孔洞结构。

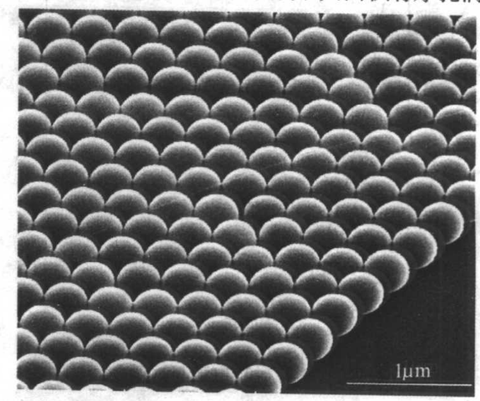


图 17.3-8　单层二维胶体晶体的截面 SEM 形貌图

2.2　旋涂法

旋涂法是将一滴一定体积的胶体悬浮液滴在水平放置的衬底上，然后以一定的角速度旋转，液滴在离心力和流体剪切力的作用下会铺展开，随着溶剂的蒸发，胶体球就会在衬底自组织生成单层或双层胶体晶体。一般胶体球尺寸的最低限为 50 nm，低于此限时，由于尺寸的分散性和较高的电荷密度，使其难以有效地自组织形成二维胶体晶体。悬浮液的浓度与旋转速度应适中，浓度太高或旋转速度太低会形成双层甚至多层结构，反之会使二维胶体晶体中形成空位。通常胶体球尺寸大时可用较小的角速度；反之，可用较大的角速度。胶体球尺寸较大时，悬浮液的浓度可适当大些，实验装置如图 17.3-9 所示。图 17.3-10 是蔡伟平等采用旋涂法合成的单层二维胶体晶体的SEM照片，通过改变合成条件可以得到胶体球直径不同的二维胶体晶体。

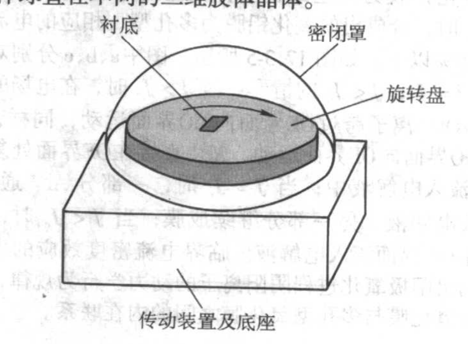
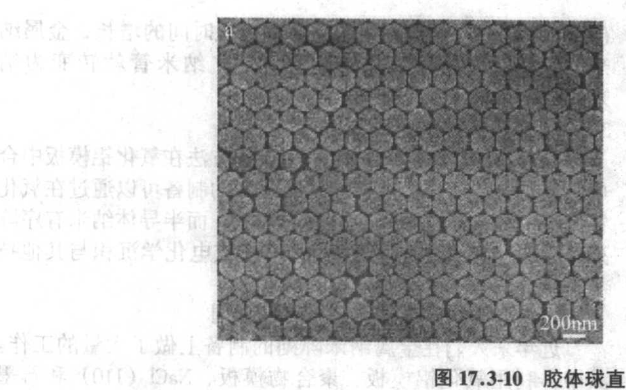


图 17.3-9　旋涂法合成二维胶体晶体装置图



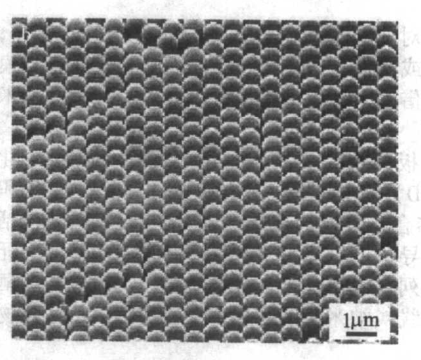


图 17.3-10 胶体球直径分别为 200 nm（a）和 600 nm（b）的单层二维胶体晶体的SEM照片

2.3 垂直提拉法

垂直提拉法是将洁净、亲水性的衬底浸在胶体悬浮液中，然后以一定的速率垂直提拉衬底（图 17.3-11），衬底上端（露出液面部分）由于溶剂蒸发而自发形成胶体晶体，随着衬底的不断上拉，胶体晶体将不断向下长大。速率的大小应等于晶体沿衬底向下生长的速率，而生长速率与胶体球悬浮液的浓度、溶剂的蒸发速率、胶体球直径等有关。浓度、蒸发速率越小，胶体球直径越大，胶体晶体的生长速率也越小，衬底的提拉速率也相应越慢。通过适当控制胶体球浓度、温度、湿度、蒸发率，会在衬底上自组织生成单层或双层的胶体晶体膜。蔡伟平等采用垂直提拉法合成的单层和双层的二维胶体晶体的 SEM 照片如图 17.3-12 所示，其中胶体球的直径为 350 nm。

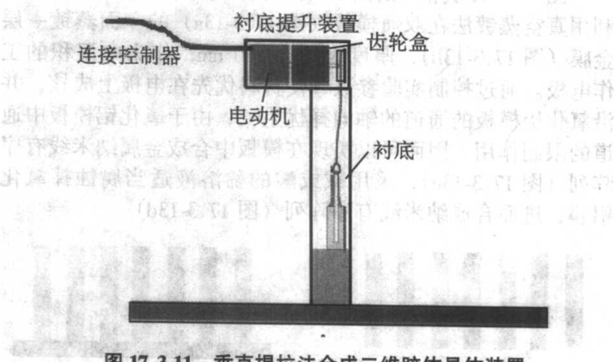


图 17.3-11 垂直提拉法合成二维胶体晶体装置

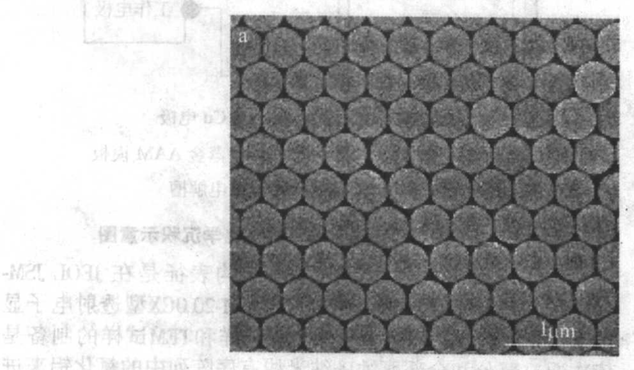


图 17.3-12 单层（a）和双层（b）二维胶体晶体的SEM照片

3 有序纳米阵列的合成与表征

模板合成纳米结构单元和纳米结构阵列体系是 20 世纪 90 年代发展起来的前沿技术，也是近几年来广泛应用的一种非常有吸引力的纳米结构和纳米阵列的合成方法。人们可以根据需要设计和组装多种纳米结构和纳米阵列，从而得到常规体系不具备的新的物性。利用模板合成纳米结构给人们以更多的自由度来控制体系的性质，为设计下一代纳米结构的元器件奠定了基础。

模板法合成纳米结构和纳米阵列一般具有以下几个显著的特点：①可以制备各种材料，如金属、合金、半导体、导电聚合物以及其他材料的纳米结构；②可以合成多种形貌的纳米结构，如纳米线、纳米管、纳米棒、纳米颗粒、纳米孔洞结构等；③可以与多种制备技术（如电化学沉积、化学气相沉积、溶胶-凝胶和无电沉积等）相结合制备纳米结构和纳米阵列；④通过调节工艺参数可以合成不同通道或孔洞间距和不同孔径的模板，进而对纳米结构单元及其阵列体系的性能进行调制。由此可见，模板法合成纳米结构和纳米阵列是一种物理、化学等多种方法集成的合成策略，使人们在设计、制备、组装纳米结构及其阵列体系上有了更多的自由度，在纳米结构制备科学上占有重要的地位，也具有广阔的应用前景。

模板法合成纳米结构的概念或策略集中体现于有序纳米阵列的合成上，这里我们着重介绍基于氧化铝模板和二维胶体晶体模板的有序纳米阵列的合成与表征。

3.1 基于氧化铝模板合成的有序纳米阵列

一维纳米阵列通常是借助于多孔模板来合成的，其中常见的多孔模板主要有两种：一种是径迹蚀刻（track-etch）聚合物模板；另一种是氧化铝模板。径迹蚀刻聚合物模板的制备过程如下：厚度为 6～20 μm 的聚酯或聚碳酸酯经核裂变碎片辐照后留下损伤形凹坑，再经化学腐蚀处理使这些凹坑形成孔径均匀、分布随机的圆柱形孔。这种聚合物模板的最小孔径可达 10 nm，孔密度约为 $10^9/cm^2$。但由于核裂变碎片辐照辐射角的发散性，使孔与其表面不垂直，倾斜角有的甚至达 34°。而氧化铝模板的一个特点是：孔（针对单面模板

而言）或通道（针对双通模板而言）的分布呈均匀、有序，六角密排，孔与孔或通道与通道平行排列而且孔或通道与模板表面垂直。因而借助于氧化铝模板可以合成一维有序纳米阵列。

利用氧化铝模板的合成技术与电化学沉积（ECD）、化学气相沉积（CVD）、溶胶-凝胶（Sol-gel）和无电沉积（ELD）等技术相结合，可以合成单质有序纳米阵列（包括金属、半金属和半导体的纳米线或纳米管有序阵列）、二元化合物有序纳米阵列（包括合金、金属氧化物、硫化物、硒化物、碲化物纳米线或纳米管有序阵列），以及三元化合物纳米线有序阵列。

这里以电化学沉积技术在氧化铝模板中合成一维金属材料的有序纳米阵列为例，介绍合成纳米线和纳米管有序阵列的合成方法。

图17.3-13为金属纳米线有序阵列合成的流程图，首先利用真空蒸镀法在双通模板（图17.3-13a）的一面蒸镀一层金膜（图17.3-13b），厚度大约为200 nm，作为电沉积的工作电极。通过控制实验参数，使材料优先在电极上成核，并沿氧化铝模板的通道的轴向择优生长，由于氧化铝模板中通道的限制作用，因而可以实现在模板中合成金属纳米线有序阵列（图17.3-13c），采用碱或酸的稀溶液适当腐蚀掉氧化铝膜，进而合成纳米线有序阵列（图17.3-13d）。

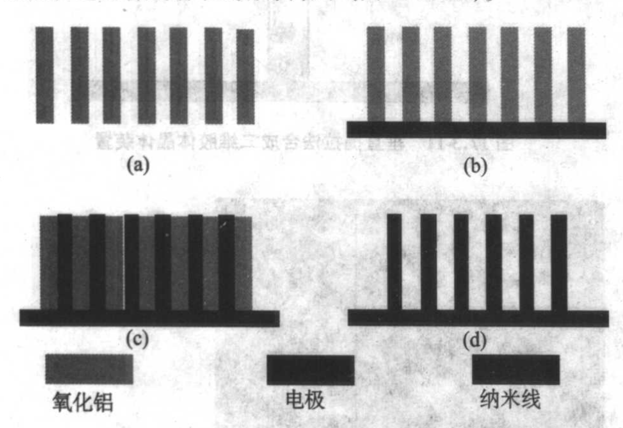


图17.3-13　金属纳米线有序阵列的合成流程图

金属纳米管有序阵列的合成过程如图17.3-14所示，首先利用真空蒸镀法在双通模板（图17.3-14a）的一面蒸镀一层薄的金膜（图17.3-14b），厚度大约为50 nm，作为电沉积的工作电极。通过控制实验参数及相应的修饰技术，使材料优先在氧化铝模板的通道壁上成核并沿通道径向择优生长，从而将纳米管组装在氧化铝模板中（图17.3-14c），采用碱或酸适当腐蚀溶液蚀掉氧化铝膜，进而合成纳米管有序阵列

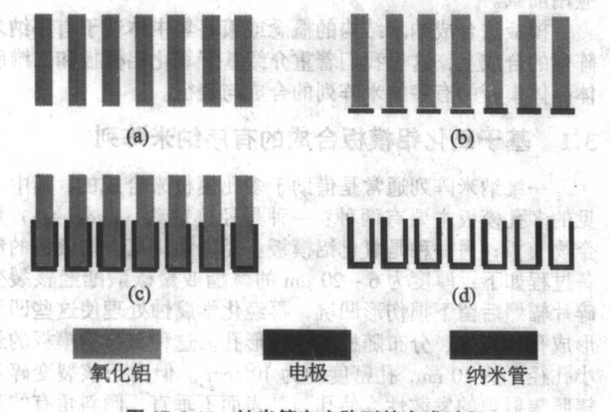


图17.3-14　纳米管有序阵列的合成过程

（图17.3-14d）。值得注意的是随着沉积时间的增长，金属纳米管的管壁增厚，超过一定程度后，纳米管就转变为纳米线。

3.1.1　单质有序纳米阵列

单质有序纳米阵列可以采用多种方法在氧化铝模板中合成，通常金属、半金属有序纳米阵列的制备可以通过在氧化铝模板中电化学沉积相应材料来实现，而半导体纳米有序阵列可以通过在氧化铝模板中采用CVD或电化学沉积与其他技术相结合的方法来进行。

（1）金属纳米线、纳米管有序阵列

近年来人们在金属纳米阵列的制备上做了大量的工作。其中，利用氧化铝模板、聚合物模板、NaCl（110）和石墨的台阶-边缘（Step-edge）及其他模板成功地合成了金属纳米线阵列。在聚合物模板和氧化铝模板中，也利用相关组装技术合成金属纳米管阵列已有报道。

这里着重介绍在氧化铝模板中合成金属纳米线、纳米管有序阵列，其合成过程如图17.3-13和图17.3-14所示。在两电极系统和三电极系统中可以合成一系列金属有序纳米阵列。

1）Pb纳米线有序阵列　在氧化铝模板中组装Pb纳米线有序阵列是在两电极系统中采用电化学沉积进行的（图17.3-15）。其中工作电极是蒸金的AAM模板，而辅助电极是石墨电极。电沉积的电解液组成为：30 g/L $PbNO_3$，45 g/L H_3BO_3，电解质溶液的pH为2.5，电沉积电流密度为2.5 mA/cm^2，在室温下电沉积6～8 h即可。

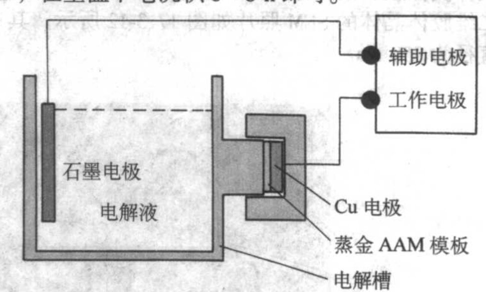


图17.3-15　两电极系统中的电化学沉积示意图

Pb纳米线有序阵列的形貌、结构表征是在JEOL JSM-6300型扫描电子显微镜（SEM）和JEM-200CX型透射电子显微镜（TEM）上进行的。其中SEM试样和TEM试样的制备是依次通过部分和全部腐蚀Pb纳米线有序阵列中的氧化铝来进行的。

图17.3-16显示的是部分去除氧化铝膜的Pb纳米线有序阵列的SEM表面形貌图，可以看出大量的Pb纳米线已组装在氧化铝模板中，而且图中的尺度较大的部分是由多根纳米线组成的，这可能是由于在腐蚀氧化铝膜的过程中，纳米线粘合在一起所致。

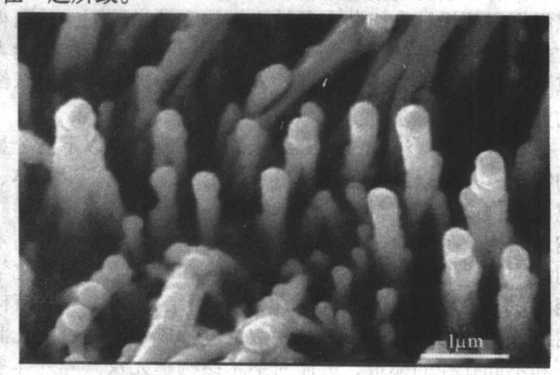
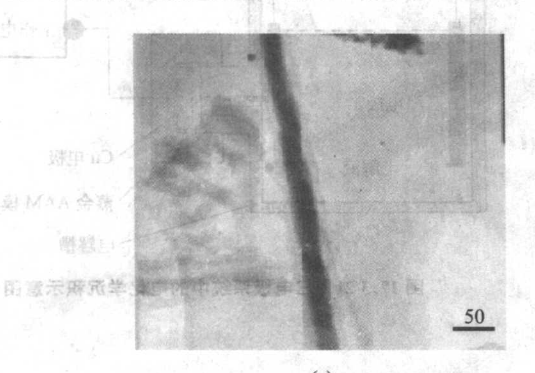


图17.3-16　Pb纳米线有序阵列的SEM照片



单根Pb纳米线的 TEM 照片如图 17.3-17a 所示，从中可以发现生长于氧化铝模板中的Pb纳米线表面光滑，直径均匀，大约为 40 nm，与所用模板的通道直径基本一致。图 17.3-17b 为相应的 Pb 纳米线的选区电子衍射花样（SAED）。对同一根纳米线的不同位置分别做 SAED图，得到了相似的结果，表明Pb纳米线为单晶结构。



(a)



(b)

图 17.3-17　单根Pb纳米线的TEM照片（a）和相应的选区电子衍射图（b）

图 17.3-18 为组装在氧化铝模板中的Pb纳米线有序阵列的XRD谱图，谱中显示的衍射峰的峰位分别对应于体相 Pb 的（111）、(200)、(220)、(311)、(222)、(400) 面的六个衍射峰，而且表明所合成的Pb纳米线具有面心立方的晶体结构。

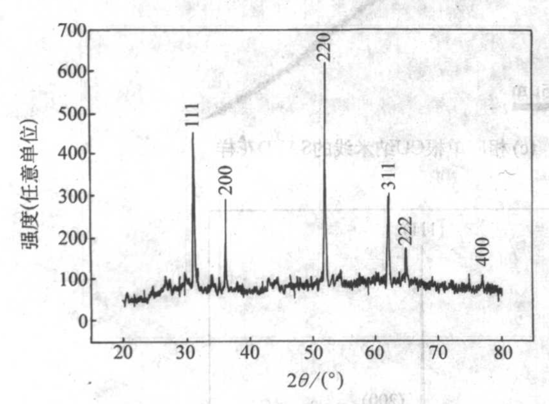


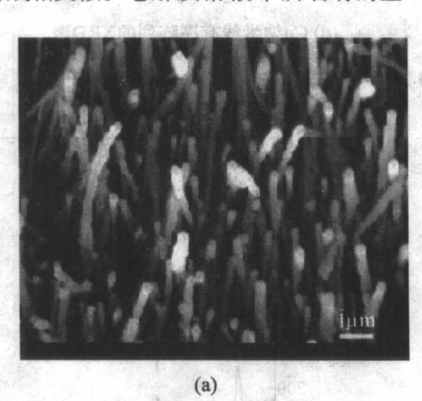
图 17.3-18　Pb纳米线有序阵列的XRD图

2）Ag纳米线有序阵列　Ag纳米线有序阵列的合成与Pb纳米线有序阵列的合成相类似。电解质溶液中所含有的主盐是 $AgNO_3$ 水溶液。只是所用的沉积电位（过电位）比合成Pb 纳米线有序阵列的小，这是由于对于室温下在水溶液中（17.3-1)的反应中Ag｜Ag^+ 电极的标准电极电位为 +0.799 V，而室温下在水溶液中（17.3-2）的反应中 Pb｜Pb^{2+}电极的标准电极电位为 –0.126 V。基于下面的事实：标准电极电位愈（+），氧化还原对的氧化态有较强的氧化能力，在较低的过电位下可以被还原；而标准电极电位愈（–），氧化还原对的氧化态有较弱的氧化能力，在较高的过电位下才能被还原。

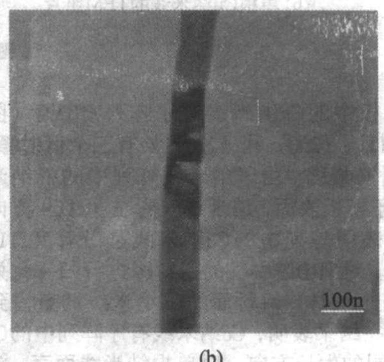
$$Ag^+ + e \rightarrow Ag\ (\downarrow) \qquad (17.3\text{-}1)$$

$$Pb^{2+} + e \rightarrow Pb\ (\downarrow) \qquad (17.3\text{-}2)$$

图 17.3-19a 为部分去除氧化铝膜的Ag纳米线有序阵列的SEM表面形貌图。单根Ag纳米线的TEM照片如图 17.3-19b 所示，从图中可以看出生长于氧化铝模板中的Ag纳米线表面光滑，直径均匀，大约为 90 nm，这与合成Ag纳米线有序阵列所使用的模板的通道直径一致。组装在氧化铝模板中的Ag纳米线有序阵列的XRD谱如图 17.3-20 所示，从图中可以看出位于（111）、(200)、(220)、(311) 四个衍射峰分别与体相Ag的衍射峰相对应，表明所合成的Ag纳米线具有面心立方的晶体结构。



(a)



(b)

图 17.3-19　Ag纳米线有序阵列的SEM照片（a）和单根Ag纳米线的TEM照片（b）

3）Cu纳米线有序阵列　在氧化铝模板中电化学沉积Cu纳米线有序阵列采用的是标准三电极系统（图 17.3-21)，其中用石墨作为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极（SCE)，蒸金的AAM模板为工作电极。电解质溶液组成为 32 g/L $CuSO_4$ 和 6.2g/l H_3BO_3 的混合水溶液，电解质溶液的 pH 为 4.5～5.0。在电压为 –0.15 V（SCE）的条件下，可以合成Cu纳米线有序阵列。

图 17.3-22a 为部分去除氧化铝膜的Cu纳米线有序阵列的SEM截面形貌图，从中可以看出大量、均匀、密排的Cu纳米线已组装在氧化铝模板中。单根Cu纳米线的TEM表征结果（图 17.3-22b）表明，纳米线的直径约为 60 nm。进一步采用 SAED（图 17.3-22c）对 17.3-22b 图中的Cu纳米线进行结构分析，结果表明纳米线结晶良好，具有面心立方的单晶结构。

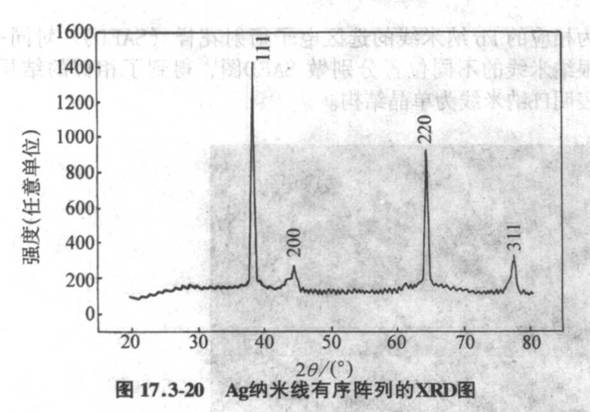


图 17.3-20 Ag纳米线有序阵列的XRD图

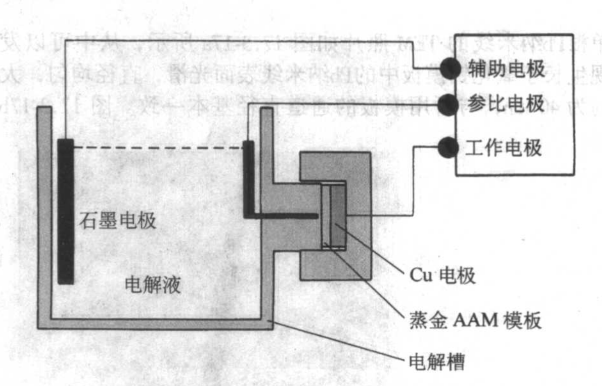
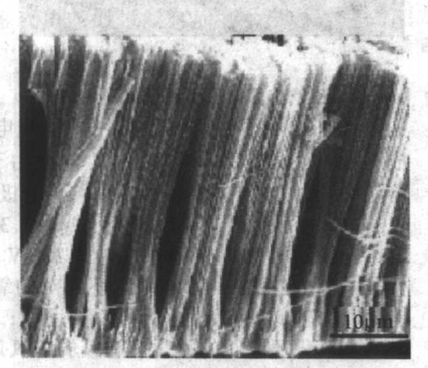
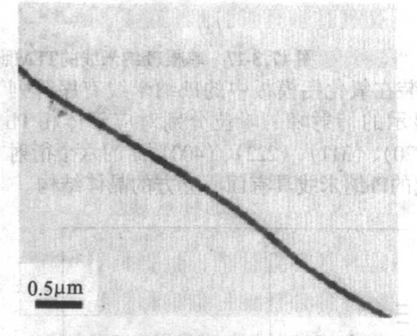


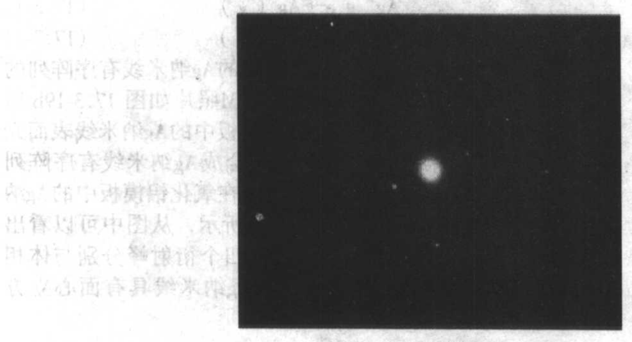
图 17.3-21 三电极系统中的电化学沉积示意图

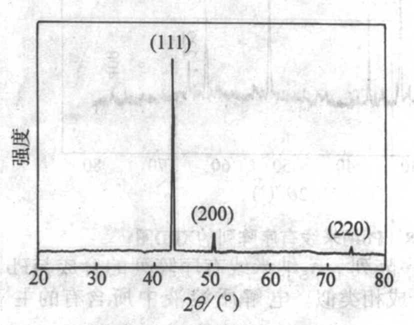


(a) Cu纳米线有序阵列的SEM截面形貌图



(c) 相应单根CU纳米线的SAED花样


(b) 单根Cu纳米线的TEM照片



(d) Cu纳米线有序阵列的XRD谱

图 17.3-22

组装在氧化铝模板中的Cu纳米线有序阵列XRD谱（图17.3-22d）显示在（111）、（200）和（220）处有三个衍射峰，其中（111）面的衍射峰最强。由于纳米线阵列中的Cu纳米线相互平行，且垂直于模板表面，纳米线阵列在（111）方向具有衍射最大值，这表明阵列中的Cu纳米线是沿着（111）晶面方向择优生长的。对XRD谱中Cu的衍射峰进行归一化处理，发现阵列中对应于（111）衍射面的Cu纳米线的量占到总数的95%以上。这一结果表明，Cu纳米线有序阵列中的Cu纳米线基本上具有相同的生长方向。对单根纳米线而言，沿着某一个方向［如（111）晶面］择优生长将可能导致单晶结构的形成。

4）Cu纳米管有序阵列　Cu纳米管有序阵列也可以通过电化学沉积的方法在氧化铝模板中通过适当控制条件直接合成。XRD谱（图17.3-23）分析结果显示，Cu纳米管具有面心立方结构，出现（111）、（200）和（220）三个衍射峰，其中最强峰在（220）处。该结果表明在所合成的有序阵列中，Cu纳米管优先沿（110）晶面方向生长。

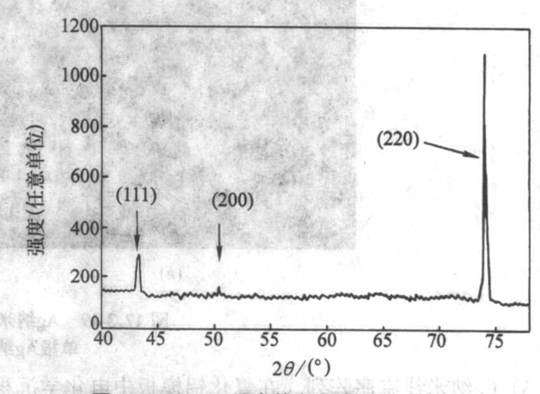
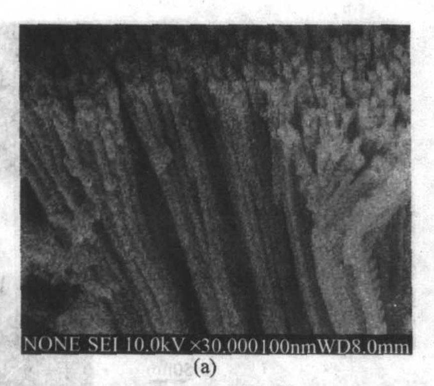
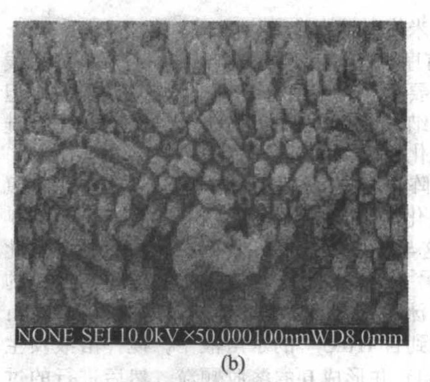


图 17.3-23 Cu 纳米管有序阵列的 XRD 谱

部分去除氧化铝膜的Cu纳米管有序阵列的SEM照片（图17.3-24）显示大量、均匀的Cu纳米管已在氧化铝模板中合成，而且管子的平均直径为 40 nm，与氧化铝模板的通道直径相一致。



(a)



(b)

图 17.3-24　Cu 纳米管有序阵列的截面（a）和表面（b）的 SEM 照片

(2) 半金属纳米线有序阵列

半金属Sb 和Bi及其相关的化合物都是非常重要的热电材料。合成这些材料的有序纳米阵列无疑是对进一步研究新型热电材料开辟了新的空间。在聚合物模板和氧化铝模板中合成Bi纳米线阵列均有报道，而Sb纳米线有序阵列的合成迄今报道很少。通过脉冲电化学沉积方法可以在氧化铝模板中合成Sb纳米线有序阵列，其中所用的电解质溶液的主盐为 $SbCl_3$。

从图 17.3-25 a 和 b 可以看出大量的Sb纳米线已被组装在氧化铝模板中，而且纳米线的填充率很高。图 17.3-25 c 显示纳米线一致、均匀，直径约为 40 nm。XRD谱显示一个很尖的沿（$11\bar{2}0$）面的衍射峰，对应于六角Sb的晶体结构，说明Sb纳米线在氧化铝模板中优先沿［$11\bar{2}0$］方向生长。

单根Sb纳米线的SAED花样（图 17.3-26a）显示（$11\bar{2}0$）、（$2\bar{1}\bar{1}0$）、（$\bar{1}2\bar{1}0$）晶面与块体 Sb 的六角单晶结构相对应。HRTEM（图 17.3-26b）中的晶格条纹进一步显示（$11\bar{2}0$）的晶面间距为 0.215 nm。

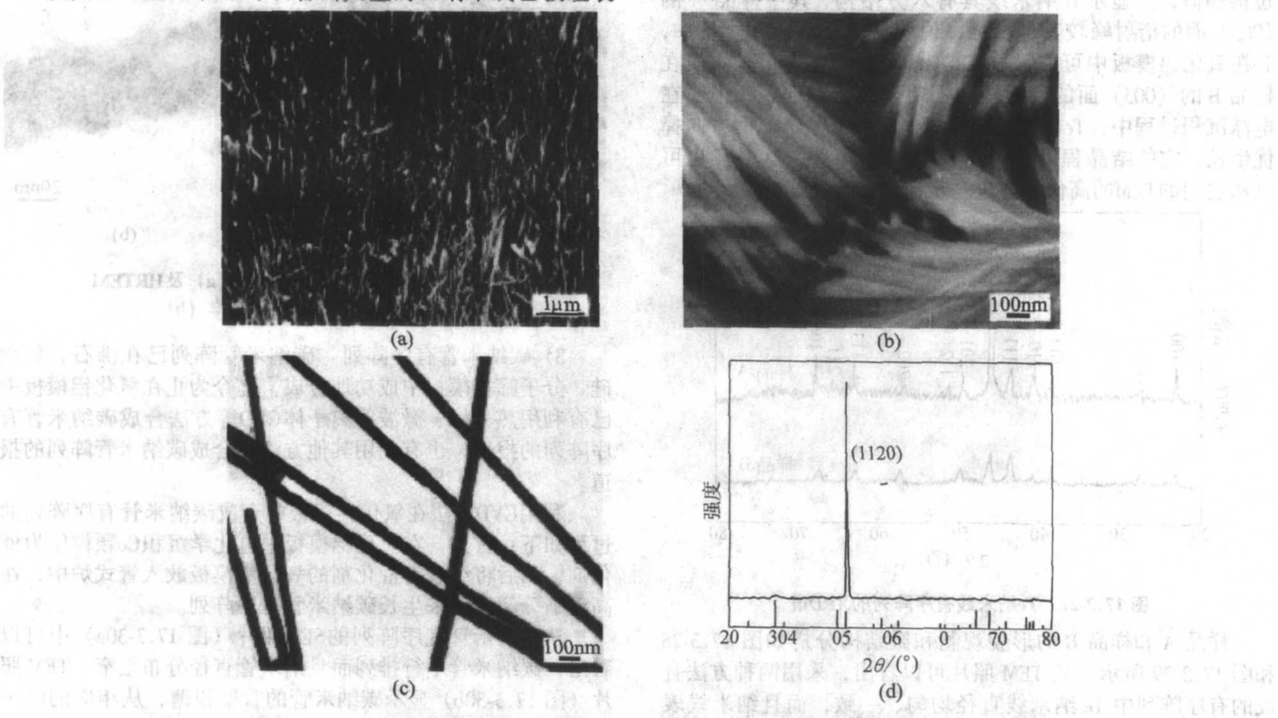


图 17.3-25　Sb纳米线有序阵列的低倍（a）和高倍（b）SEM照片，Sb纳米线的TEM照片（c），组装于氧化铝模板中的Sb纳米线有序阵列的XRD谱图（d）

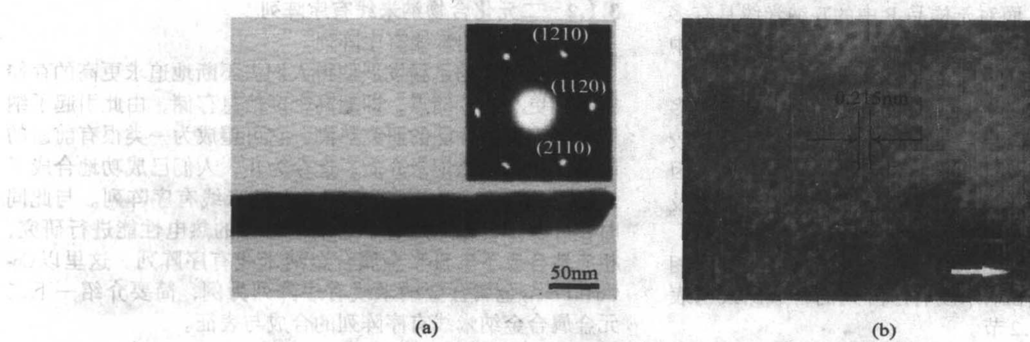


图 17.3-26　单根Sb纳米线的TEM照片与相应的 S AED花样（a）和HRTEM照片（b）

(3) 半导体纳米线、纳米管有序阵列

1) 碲纳米线有序阵列　目前合成半导体Se、Te纳米线和纳米管的工作主要集中在利用溶液法或水热法来制备。但用这些方法制备的纳米线都是杂乱无章地分散在溶液中或硅基片上。而利用氧化铝模板可以合成有序纳米阵列。

Te纳米线有序阵列可以通过两种方法合成：一种是在氧化铝模板中通过电化学沉积的方法发生化学反应式（17.3-3）而直接合成，这与Cu纳米线有序阵列的合成相似，由此获得的样品为A；另一种是在氧化铝模板中通过电泳沉积的方法合成。采用电泳沉积 Te 纳米线有序阵列的过程如下：将少量的联氨加入到含 $HTeO_2^+$ 的水溶液中，搅拌溶液发生化学反应式（17.3-4）并形成Te的溶胶颗粒，然后进行的过程发生在三电极系统中，Te 的溶胶颗粒在电场的作用下，在氧化铝模板的通道中成核并生长，进而合成Te纳米线有序阵列，由此获得的样品为 B。

$$HTeO_2^+ + 3H^+ + 4e \longrightarrow Te(\downarrow) + 2H_2O \quad (17.3\text{-}3)$$

$$HTeO_2^+ + N_2H_4 \longrightarrow Te(\downarrow) + N_2(\uparrow) + 2H_2O + 2H^+ \quad (17.3\text{-}4)$$

Te纳米线有序阵列的XRD谱如图 17.3-27 所示，对于采用两种方法获得的样品 A 和样品 B 来说，出现衍射峰的峰位很相似，并显示Te纳米线具有六方结构，其中样品 A 的（003）面的衍射峰较其他峰强，说明在电化学沉积过程中，Te在氧化铝模板中可能沿（001）晶面方向优先生长。而在样品 B 的（003）面的衍射峰并不明显强于其他峰，说明在电泳沉积过程中，Te在氧化铝模板中没有沿某个晶面方向择优生长，它的结晶程度相对于样品 A 差一些，这一点也可以从它们的TEM的高倍像中进一步证实。

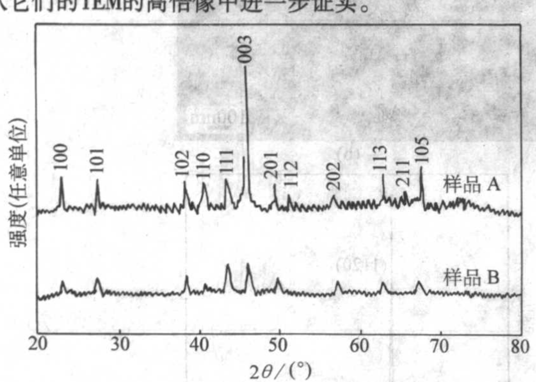


图 17.3-27　Te纳米线有序阵列的XRD谱

样品 A 和样品 B 的形貌观测和微结构分析如图 17.3-28 和图 17.3-29 所示，从 TEM 照片可以看出，采用两种方法合成的有序阵列中 Te 纳米线直径均匀、一致，而且纳米线表面平直、光滑。从样品 A 中的单根Te纳米线HRTEM和相应的SAED花样看出，采用电化学沉积技术合成的阵列中Te纳米线具有六方单晶结构。而对于样品 B 中的Te纳米线具有多晶结构，这主要是和在氧化铝模板中进行电泳沉积的过程中 Te 的成核与生长的动力学有关。

2) Si纳米线有序阵列　目前，所报道的制备Si纳米线多呈杂乱分布，Si纳米线之间相互缠绕，难以分散，且存在较多的缺陷，从而影响了硅基纳米线性能的测试和应用。因此，制备有序的硅纳米线阵列，对于硅纳米线性能的研究及其相关功能器件的开发意义重大。

Si纳米线有序阵列是采用CVD与氧化铝模板合成技术相结合的方法制备的。具体Si纳米线有序阵列的合成路线与表征结果详见第 2 章的第 1.2 节。

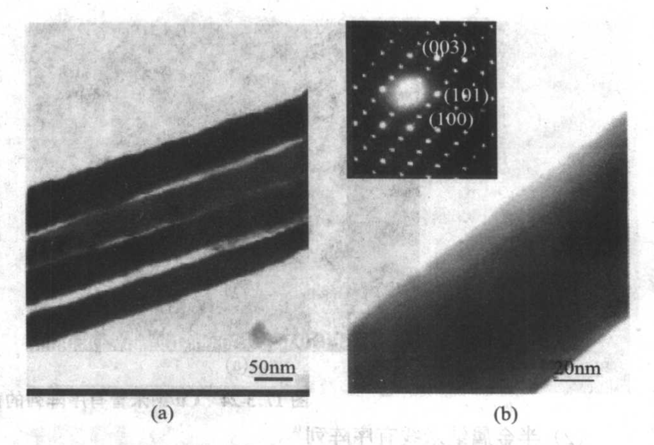


图 17.3-28　样品 A 的 TEM 照片（a）及HRTEM形貌图和相应的SAED花样（b）

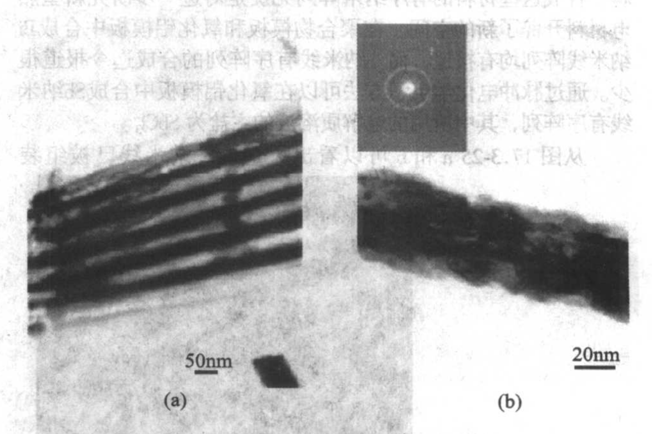


图 17.3-29　样品 B 的TEM照片（a）及HRTEM形貌图和相应的SAED花样（b）

3) 碳纳米管有序阵列　碳纳米管阵列已在沸石、氧化硅、分子筛等模板中成功地合成，迄今为止在氧化铝模板中已有利用热分解、微波等离子体CVD等方法合成碳纳米管有序阵列的报道，也有利用其他方法来合成碳纳米管阵列的报道。

利用CVD方法在氧化铝模板中合成碳纳米管有序阵列的过程如下：首先，在氧化铝模板中电化学沉积Co颗粒作为催化剂，然后将组装有催化剂的氧化铝模板放入管式炉中，在高温下分解乙炔来生长碳纳米管有序阵列。

从碳纳米管有序阵列的SEM照片（图 17.3-30a）中可以看出，碳纳米管平行排列而且纳米管直径分布很窄。TEM 照片（图 17.3-30b）显示碳纳米管的管壁很薄，从相应的电子衍射花样中可以看出碳纳米管具有石墨结构，纳米管层间距为 3.4×10^{10} m。

3.1.2　二元化合物纳米线有序阵列

(1) 合金纳米线有序阵列

信息科学的迅猛发展使得人们去不断地追求更高的存储密度和更小的存储点，即超高密度信息存储，由此引起了纳米有序阵列磁性能的研究热潮，它可望成为一类很有前途的超高密度垂直磁记录介质。迄今为止，人们已成功地合成了铁磁-铁磁与铁磁-非铁磁金属合金纳米线有序阵列。与此同时，许多学者也开始着手对纳米材料的热电性能进行研究，相应地合成了Bi-Sb半金属合金纳米线有序阵列。这里以Co-Cu和Fe-Ag金属合金纳米线有序阵列为例，简要介绍一下二元金属合金纳米线有序阵列的合成与表征。



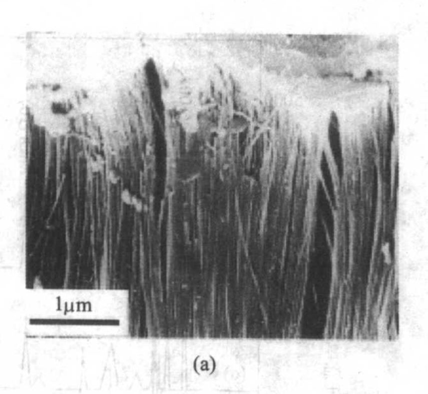
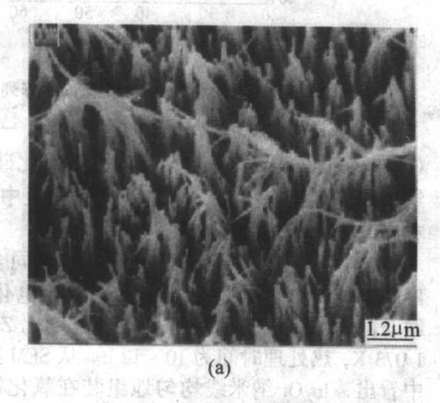


图 17.3-30　碳纳米管有序阵列的 SEM 照片（a）和 TEM 照片（b）

金属合金纳米线有序阵列的合成与金属纳米线有序阵列的合成相类似，但沉积技术相对复杂一些，关键要解决的问题是如何实现具有不同标准电极电势的两种金属材料的共沉积。

1）Co-Cu 合金纳米线有序阵列　Co-Cu 合金纳米线有序阵列在氧化铝模板中的组装所用的电解质溶液的主盐是 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $CuSO_4 \cdot 7H_2O$，通过适当调节两种主盐的浓度比例来合成所期望比例的合金纳米线有序阵列。由于室温下在水溶液中 $Co \mid Co^{2+}$ 电极的标准电极电位为 −0.277 V，而室温下在水溶液中 $Cu \mid Cu^{2+}$ 电极的标准电极电位为 +0.337 V。既然在相同过电位下，Cu^{2+} 更易发生还原反应生成相应的金属，那么要实现一定比例两种金属的共沉积，一般在电解质溶液中 $CoSO_4$ 成分的浓度要高于 $CuSO_4$ 成分的浓度。

Co-Cu 合金纳米线有序阵列的 SEM 照片（图 17.3-31）显示合金纳米线均匀地填充在氧化铝模板中，并且这些合金纳米线是连续、有序的。测得的合金纳米线的直径与氧化铝模板的通道直径基本一致。



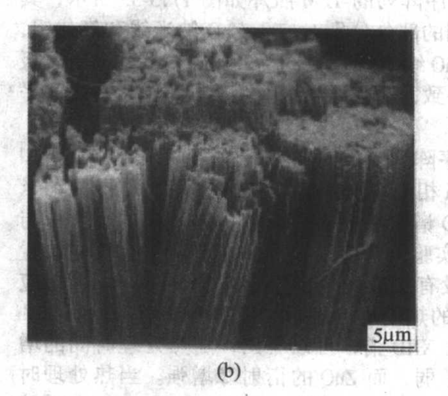
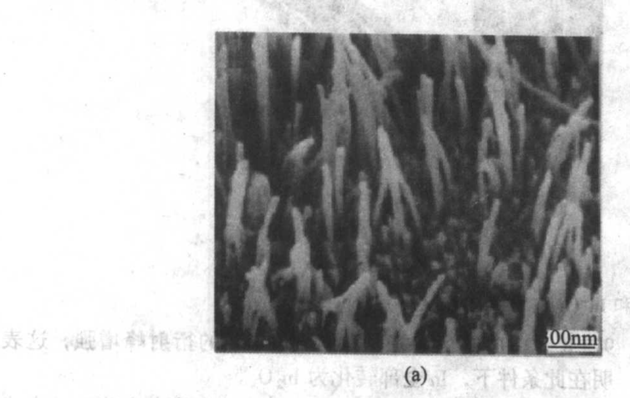


图 17.3-31　Co-Cu 合金纳米线有序阵列的表面（a）与截面（b）的 SEM 照片

2）Fe-Ag 合金纳米线有序阵列　Fe-Ag 金属合金纳米线有序阵列在氧化铝模板中的组装所用的电解质溶液的主盐是 $FeSO_4 \cdot 5H_2O$ 和 $AgNO_3$，并在溶液中配比一定量的 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 作为 Ag^+ 的络合剂；由于室温下在水溶液中 $Fe \mid Fe^{2+}$ 电极的标准电极电位为-0.440 V，而室温下在水溶液中 $Ag \mid Ag^+$ 电极的标准电极电位为 +0.799 V，二者相差很大。所以，需要络合剂来降低 Ag^+ 的电极电位。通过适当调节两种主盐的浓度比例来合成一定比例的 Fe-Ag 合金纳米线有序阵列。其表征结果如图 17.3-32 所示。

（2）氧化物纳米线、纳米管有序阵列



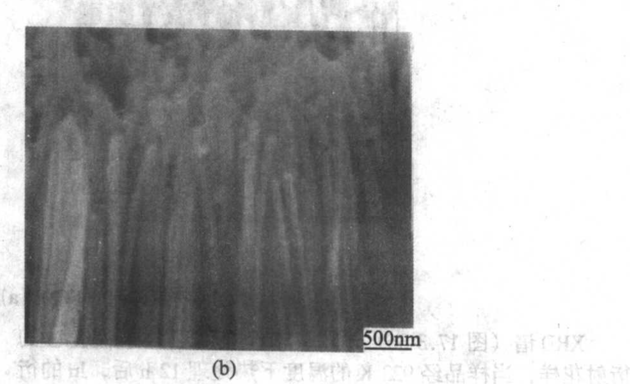


图 17.3-32　Fe-Ag 合金纳米线有序阵列的表面（a）与截面（b）的 SEM 照片

氧化物纳米线有序阵列具有优异的光学性能及其在将来纳米器件上的潜在应用引起了人们的广泛关注，当前研究热点主要集中在 ZnO、In_2O_3、SnO_2、TiO_2 等材料上。

1）ZnO 纳米线有序阵列　ZnO 纳米线有序阵列在蓝绿光范围的荧光现象和在其紫外波段（350 ~ 380 nm）的光发射引起了人们的极大兴趣。关于 ZnO 纳米线有序阵列的合成技术上已开展了大量的工作，其中包括电化学沉积、电泳沉积、溶胶-凝胶、其他溶液法以及气相法等。

中国科学院固体物理研究所张立德小组在国际上较早地开展了 ZnO 纳米线有序阵列的合成及其荧光光谱研究。合成 ZnO 纳米线有序阵列是集氧化铝模板合成技术、电化学沉积技术与 CVD 技术于一体而进行的。其合成过程是：首先合成氧化铝模板，然后在氧化铝模板中电化学沉积金属 Zn，形成 Zn 纳米线有序阵列，最后，氧化 Zn 纳米线有序阵列从而合成 ZnO 纳米线有序阵列。

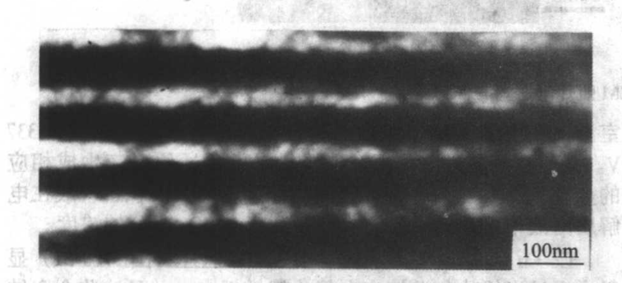


图 17.3-33　组装在氧化铝模板中的 ZnO 纳米线有序阵列的 TEM 照片

ZnO 纳米线有序阵列的 TEM 照片如图 17.3-33 所示，其中黑色的和较透明的部分分别对应于 ZnO 纳米线和氧化铝，从中可以看出，ZnO 纳米线直径约为 40 nm，与氧化铝模板的通道直径基本一致，而且纳米线间距相同，纳米线之间平行排列。

Zn 纳米线有序阵列在不同的热处理条件下的 XRD 谱如图 17.3-34 所示，a 相应的是在空气中放置短时间的 Zn 纳米线有序阵列的 XRD 谱，从图中可以分析出其中的衍射峰与块体 Zn 相对应，实验结果显示该样品在室温下空气中放置一个星期后，仍没有 ZnO 的衍射峰出现。b、c、d、e 相应的是在 300℃不同的热处理温度下（依次为 8 h、15 h、25 h 和 35 h）的样品的 XRD 谱，可以看出，随热处理时间的增加，Zn 的衍射峰减弱，而 ZnO 的衍射峰增强。当热处理时间达到 35 h 时，谱中显示的都是 ZnO 的衍射峰，证明 Zn 纳米线完全被氧化成 ZnO 纳米线。

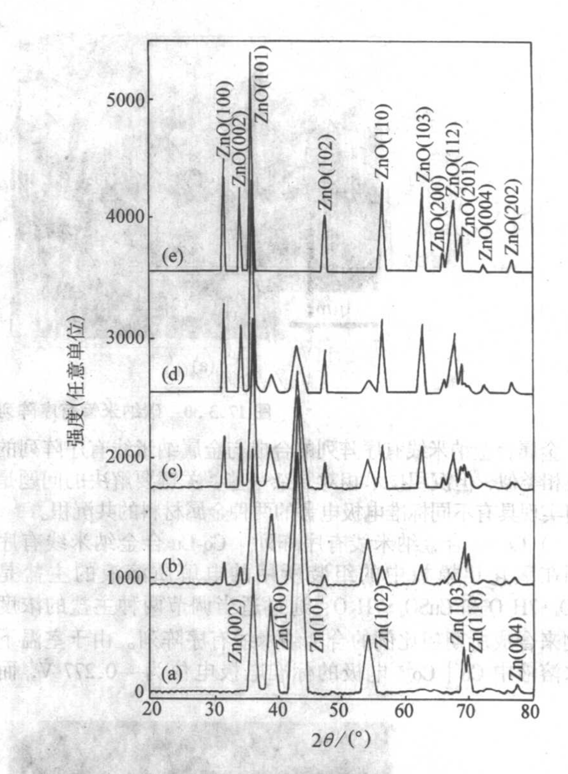
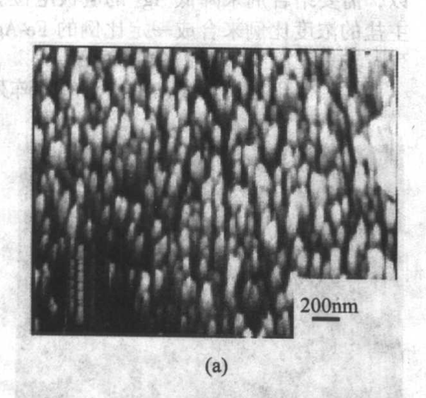


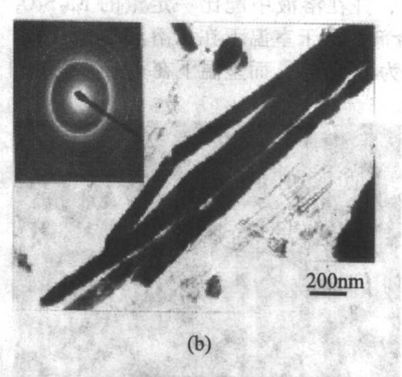
图 17.3-34　Zn 和 ZnO 纳米线有序阵列的 XRD 谱图

2) In_2O_3 纳米线有序阵列　利用一步纳米铸造路线（one-step nanocasting route）在介孔二氧化硅模板中合成 In_2O_3 纳米线阵列已有报道，但在氧化铝模板中合成 In_2O_3 纳米线有序阵列的报道很少。

In_2O_3 纳米线有序阵列也可以通过同合成 ZnO 纳米线有序阵列相类似的方法来制备，即采用电化学沉积与 CVD 相结合的方法来进行。只是热处理温度比 ZnO 的高，达 923 ~ 1 073 K，热处理时间为 10 ~ 12 h。从 SEM 照片（图 17.3-35a）中看出，In_2O_3 纳米线均匀地组装在氧化铝模板中，从 TEM 照片（图 17.3-35b）看出，In_2O_3 纳米线直径约为 70 nm，电子衍射图表明纳米线为多晶体心立方结构。



(a)



(b)

图 17.3-35　有序阵列的 SEM（a）和 In_2O_3 纳米线的 TEM 照片（b）

XRD 谱（图 17.3-36）显示，未经热处理的样品是 In 的衍射花样；当样品经 923 K 的温度下热处理 12 h 后，In 的衍射峰减弱，同时呈现四个新的衍射峰，其峰位对应于体心立方结构 In_2O_3 的（222）、（400）、（440）和（622）面的衍射峰，这表明 In 已被部分转化成 In_2O_3；当热处理温度升到 973 K 时，In 的衍射峰消失，而 In_2O_3 的衍射峰增强，这表明在此条件下，In 全部转化为 In_2O_3。

3) SnO_2 纳米线有序阵列　SnO_2 纳米线有序阵列的合成与 In_2O_3 纳米线有序阵列的合成相类似。其中热处理温度为 823 ~ 973 K，时间为 10 h。

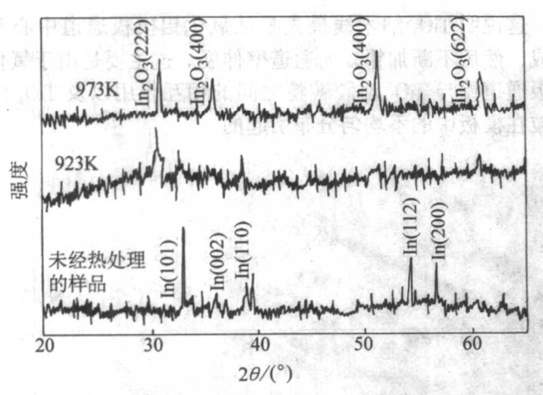
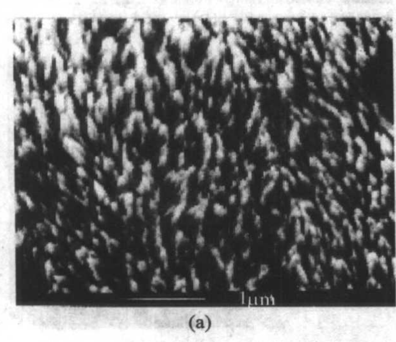


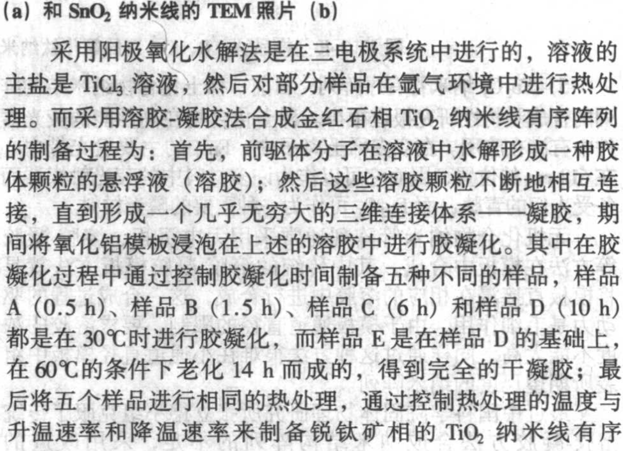
图 17.3-36　In 纳米线有序阵列和不同温度下热处理 12 h 的 In_2O_3 纳米线有序阵列的 XRD 谱

图 17.3-37 给出的是 SnO_2 纳米线有序阵列的 SEM 形貌图和相应 SnO_2 纳米线的 TEM 照片，从中可以看出，大量 SnO_2 纳米线已均匀地组装在氧化铝模板中，SnO_2 纳米线的直径约为 70 nm。SAED 花样表明纳米线为多晶锡石矿结构，这与下面的 XRD 结果相一致。

经不同热处理的组装体系的 XRD 谱（图 17.3-38）显示未经热处理的样品仅探测到 Sn 的衍射信号；当在 823 K 下对 Sn 纳米线有序阵列进行热处理 10 h 后，Sn 的衍射峰强度减弱，同时出现 SnO、SnO_2 的衍射峰，表明 Sn 部分转化为 SnO 和 SnO_2；当热处理温度达 923 K 时，Sn 和 SnO 的衍射峰消失，而仅有锡石矿结构的 SnO_2 的衍射峰，说明氧化铝模板中的 Sn 纳米线已被氧化为 SnO_2 纳米线。



(a)



(b)

图 17.3-37　SnO_2 纳米线有序阵列的 SEM（a）和 SnO_2 纳米线的 TEM 照片（b）

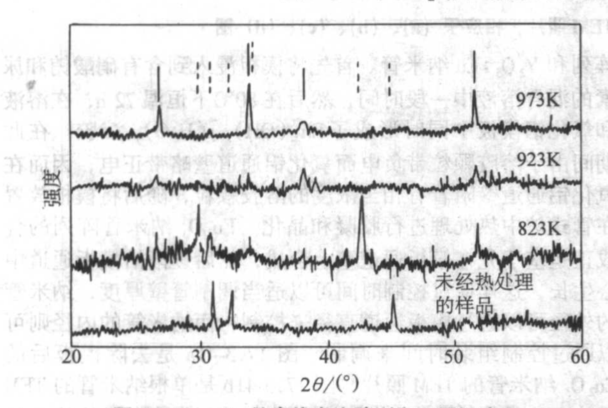
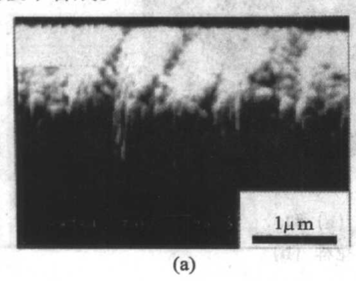


图 17.3-38　Sn 纳米线有序阵列和不同温度下热处理 10 h 的 SnO_2 纳米线有序阵列的 XRD 谱

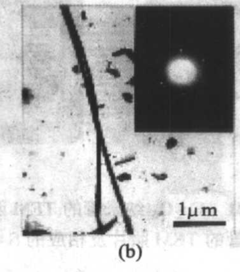
4) TiO_2 纳米线有序阵列　TiO_2 通常有三种晶体结构：锐钛矿、金红石和板钛矿；前两者为四方晶系，后者为正交晶系；在通常情况下，制备的氧化钛主要是锐钛矿相和金红石相，而板钛矿相很少见。从热力学角度来看，金红石是热力学稳定相，而锐钛矿是亚稳相。氧化钛的这两种晶相在很多性质上存在着差异，但在很多性能上，比如在光催化和光电转换性能方面，锐钛矿相都大大优于金红石相。TiO_2 纳米线有序阵列通常采用溶胶-凝胶法和阳极氧化水解法（电化学方法）在模板中合成。

采用阳极氧化水解法是在三电极系统中进行的，溶液的主盐是 $TiCl_3$ 溶液，然后对部分样品在氩气环境中进行热处理。而采用溶胶-凝胶法合成金红石相 TiO_2 纳米线有序阵列的制备过程为：首先，前驱体分子在溶液中水解形成一种胶体颗粒的悬浮液（溶胶）；然后这些溶胶颗粒不断地相互连接，直到形成一个几乎无穷大的三维连接体系——凝胶，期间将氧化铝模板浸泡在上述的溶胶中进行胶凝化。其中在胶凝化过程中通过控制胶凝化时间制备五种不同的样品，样品 A（0.5 h）、样品 B（1.5 h）、样品 C（6 h）和样品 D（10 h）都是在 30℃时进行胶凝化，而样品 E 是在样品 D 的基础上，在 60℃的条件下老化 14 h 而成的，得到完全的干凝胶；最后将五个样品进行相同的热处理，通过控制热处理的温度与升温速率和降温速率来制备锐钛矿相的 TiO_2 纳米线有序阵列。

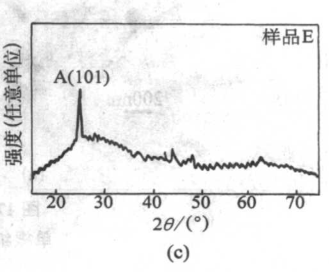
对应于样品 E 的 TiO_2 纳米线有序阵列的形貌表征和结构分析如图 17.3-39 所示：从 SEM 照片（图 17.3-39a）中可以看出均匀有序的 TiO_2 纳米线已经在氧化铝模板中合成，而且线与线基本上相互平行。从 TEM 照片（图 17.3-39b）中相应纳米线的 SAED 谱图中可以看出它正好对应于四方晶系锐钛矿结构 TiO_2 的［101］带轴衍射。其 XRD 的衍射花样（图 17.3-39c）显示它是沿（101）晶面择优生长的单晶锐钛矿结构。



(a)



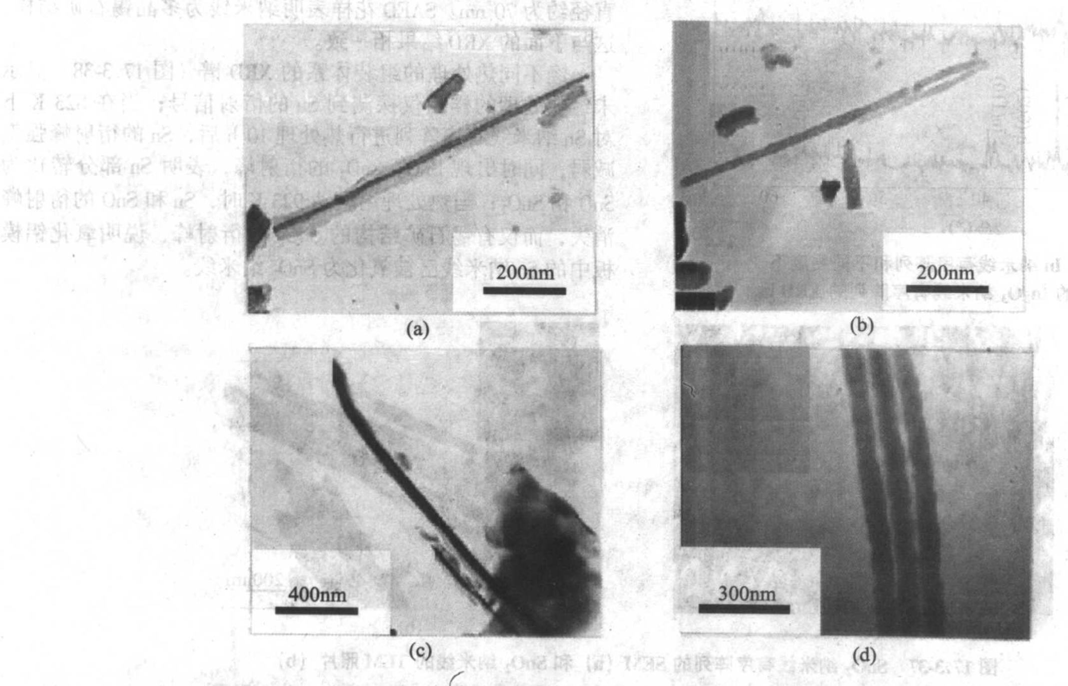
(b)



(c)

图 17.3-39　TiO_2 纳米线有序阵列的 SEM（a）和 TEM 照片及相应的 SAED 花样（b）以及 XRD 谱（c）

样品A、B、C、D的TiO_2纳米线的表征结果分别对应于图17.3-40中的a、b、c、d的TEM照片。从图中我们发现，随着氧化铝模板在TiO_2溶胶中浸泡时间的增加，TiO_2纳米线的直径不断增加，最后与氧化铝模板的通道直径相当。这说明TiO_2纳米线最先是从氧化铝模板通道中心开始形成，然后不断加粗，向通道壁伸展。这主要是由于氧化铝模板通道壁与TiO_2溶胶颗粒之间的相互作用以及TiO_2溶胶颗粒在模板中的不均匀分布引起的。



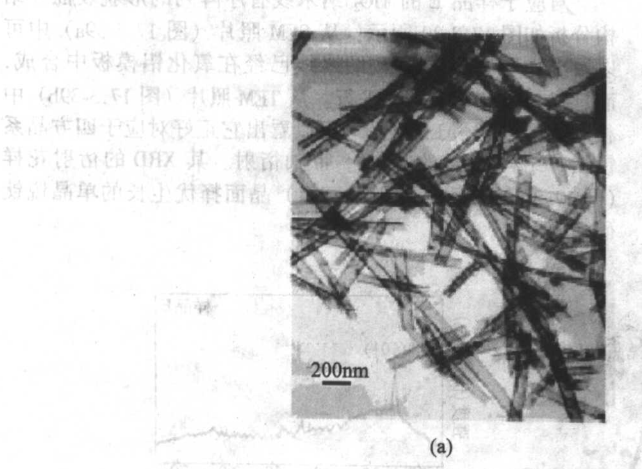
(a) (b) (c) (d)

图17.3-40　样品A、B、C、D的氧化钛纳米线的TEM照片，相应于（a）、（b）、（c）、（d）图

5）Eu_2O_3纳米管有序阵列　目前，稀土化合物纳米结构阵列的合成及物性研究报道很少。稀土化合物在高性能的荧光器件中有潜在应用。在众多稀土离子中，Eu^{3+}的主要发光带中心在612 nm的位置，因而它可以作为许多材料中的荧光触媒器而备受人们的青睐，而Eu_2O_3可作为一种重要的磷光材料。

无机化合物纳米管阵列通常采用无电沉积、溶胶-凝胶等方法在模板中合成，其中传统的溶胶-凝胶模板方法就是将模板直接浸在相应的溶胶中进行合成，这一合成过程的驱动力是毛细作用，由于模板通道直径的限制，要求溶胶的浓度不能太高。同样通过这种方法很难在小通道直径模板中组装所期望尺度的纳米阵列。

最近中国科学院固体物理研究所张立德小组克服了传统溶胶-凝胶方法合成纳米结构阵列的不足，采用改进的溶胶-凝胶路线在氧化铝模板中成功地合成了Eu_2O_3纳米管阵列和Y_2O_3:Eu纳米管。首先将模板浸入到含有硝酸铕和尿素的混合溶液中一段时间，然后在80℃下恒温72 h，在溶液和氧化铝模板中同时形成了$Eu[(OH)_x](H_2O)_y$溶胶。在此期间由于溶胶颗粒带负电而氧化铝通道壁略带正电，因而在氧化铝通道壁附着有相当浓度的溶胶颗粒，随后将模板放置在管式炉中热处理进行胶凝和晶化。Eu_2O_3纳米管阵列的合成正是基于先在模板通道壁上合成，然后逐渐沿模板通道中心生长，这样通过控制时间可以适当调制管壁厚度，纳米管的外径可以通过模板通道直径来控制，而纳米管的内径则可以通过控制组装时间来调制。图17.3-41a是去除模板后的Eu_2O_3纳米管的TEM照片，图17.3-41b是单根纳米管的TEM照片和相应的SAED花样，从中看出Eu_2O_3纳米管的外径约为70 nm，具有多晶结构。



(a)

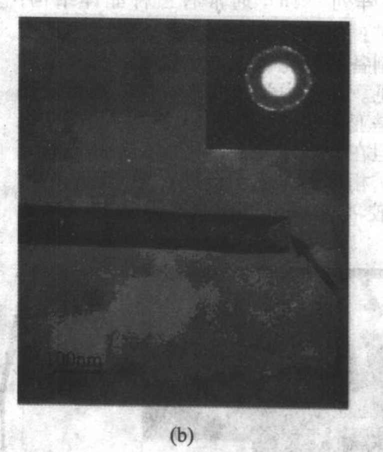

(b)

图17.3-41　Eu_2O_3纳米管的TEM照片（a）和单根纳米管的TEM照片及相应的SAED花样（b）



（3）硫化物、硒化物和碲化物纳米线有序阵列　利用氧化铝模板技术与电化学沉积技术相结合，可以合成二元化合物如硫化物（CdS、Ag_2S 和 Bi_2S_3 等）、硒化物（CdSe 和 PbSe 等）、碲化物（CdTe、Bi_2Te_3 等）以及其他二元化合物纳米线有序阵列。这里分别以 Bi_2S_3、CdSe、CdTe 为例，介绍硫化物、硒化物和碲化物纳米线有序阵列的合成与表征。

1）Bi_2S_3 纳米线有序阵列　在氧化铝模板中，电化学沉积 Bi_2S_3 纳米线有序阵列是在三电极系统中进行的。其中电解质溶液包含 $BiCl_3$、单质 S 和无水 DMSO，DMSO 的作用在于在一定温度下能溶解 S 单质，同时可以与 Bi^{3+} 离子形成络离子。电沉积完成后，将样品置于具有高纯氩气保护的热处理炉中进行退火处理，以使所获得的 Bi_2S_3 纳米线更好地晶化。

从 XRD 谱图（图 17.3-42）中可以看出，没有发现 Bi 和 S 的衍射峰，进一步分析衍射谱显示 Bi_2S_3 纳米线具有斜方晶系相结构，其晶格常数分别约为 $a=1.149$ nm，$b=1.1304$ nm和 $c=0.398\ 1$ nm。

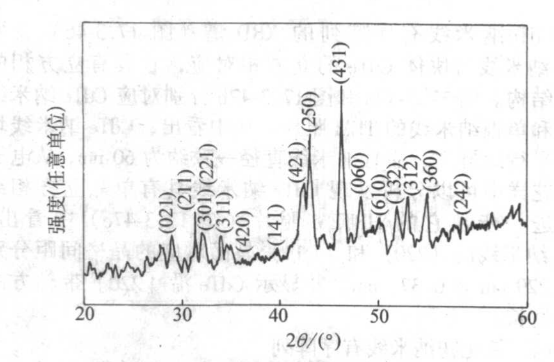
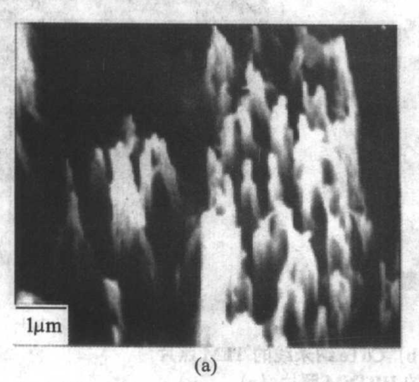
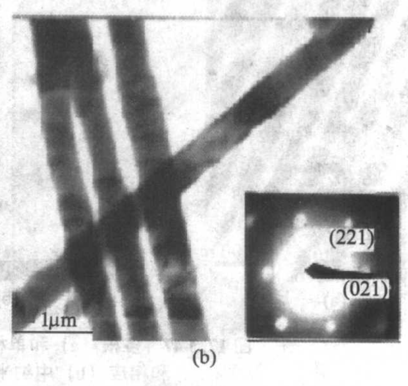


图 17.3-42　Bi_2S_3 纳米线有序阵列的 XRD 谱

部分去除氧化铝模板得到的 Bi_2S_3 纳米线有序阵列的 SEM 照片如图 17.3-43a 所示，大量的 Bi_2S_3 纳米线已组装到氧化铝模板中，Bi_2S_3 纳米线的 TEM 照片（图 17.3-43b）显示这些纳米线的直径基本一致，约为 40 nm。SAED 表明 Bi_2S_3 纳米线的结晶较好，具有斜方晶系结构，这与 XRD 谱的分析结果相一致。



(a)



(b)

图 17.3-43　Bi_2S_3 纳米线有序阵列的 SEM 照片（a）和 TEM 照片及相应的 SAED 花样（b）

2）CdSe 纳米线有序阵列　CdSe 纳米线有序阵列的合成与 Bi_2S_3 纳米线有序阵列的相似。所用的电解质溶液含有 $CdCl_2$ 和 SeO_2，并加入少量的 $NH_3\cdot H_2O$ 以调节溶液的 pH 值。电沉积完成后，将样品在高纯氩气保护的热处理炉中进行退火处理，以使样品晶化。

XRD 谱（图 17.3-44）显示 CdSe 纳米线有序阵列中 CdSe 具有六方纤锌矿结构。CdSe 纳米线有序阵列的 SEM 的表面（图 17.3-45a）和截面（图 17.3-45b）形貌图显示 CdSe 纳米线有序阵列已经组装到氧化铝模板中。进一步的结构表征可以从它的 XPS 谱来分析。

3）CdTe 纳米线有序阵列　CdTe 纳米线有序阵列也可以通过电化学沉积的方法在氧化铝模板中合成。电解质溶液主要包括 $CdSO_4$ 和 TeO_2。然后将电化学沉积获得的 CdTe 纳米线有序阵列在氩气保护下经 300℃热处理后得到最终样品。

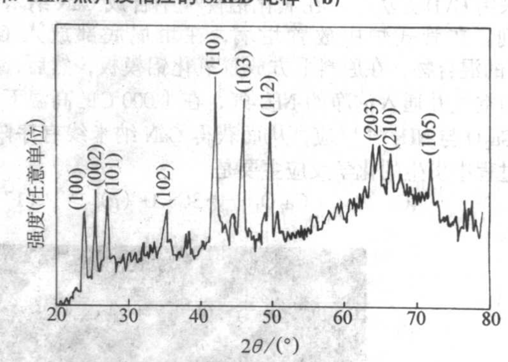
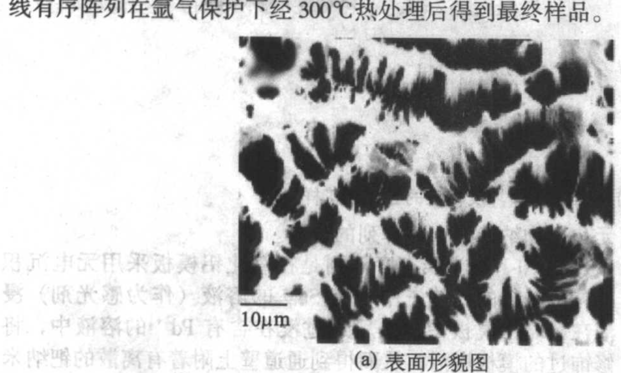
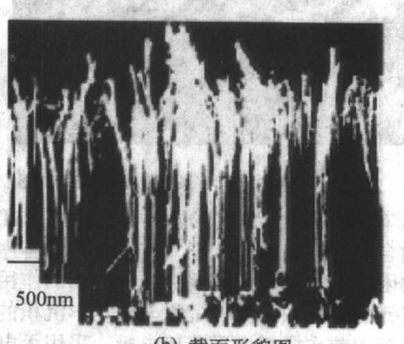


图 17.3-44　CdSe 纳米线有序阵列的 XRD 谱



(a) 表面形貌图



(b) 截面形貌图

图 17.3-45　CdSe 纳米线有序阵列的 SEM 照片

CdTe纳米线有序阵列的 XRD 谱（图 17.3-46）表明 CdTe 纳米线与块体 CdTe 的立方相对应，它具有立方相的晶体结构。图 17.3-47a 和图 17.3-47b 分别对应 CdTe 纳米线阵列和单根纳米线的 TEM 照片，从中看出，CdTe 纳米线均匀、平行地排列，而且纳米线直径一致约为 60 nm，从电子衍射花样中可以分析发现 CdTe 纳米线具有单晶立方相结构。进一步从它的 HRTEM 照片（图 17.3-47c）中看出，CdTe 纳米线的（220）和（$1\bar{1}1$）晶面对应的晶格间距分别为 0.229 nm 和 0.374 nm，并显示 CdTe 沿［220］带轴方向择优生长。

（4）氮化物纳米线有序阵列

GaN 在蓝光、紫光、紫外光发光管上具有重要的应用前景而备受关注。目前，国际上开展 GaN 纳米线有序阵列的合成技术仍然相当有限。

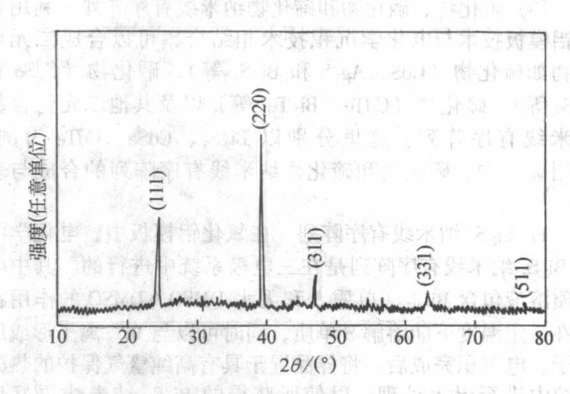
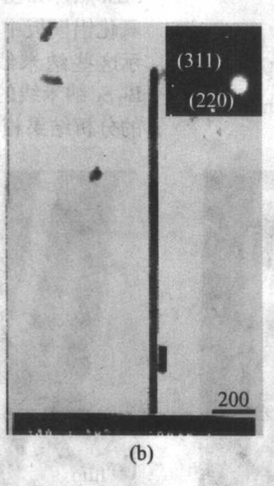
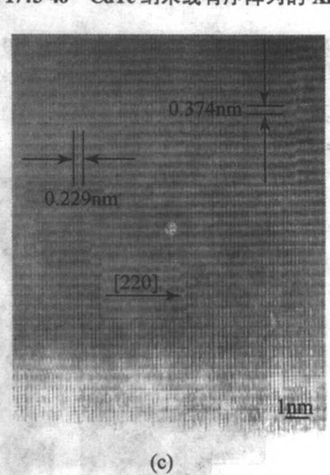


图 17.3-46　CdTe 纳米线有序阵列的 XRD 谱







(a)　(b)　(c)

图 17.3-47　多根（a）和单根（b）CdTe 纳米线的 TEM 照片和相应（b）中纳米线的 HRTEM 照片（c）

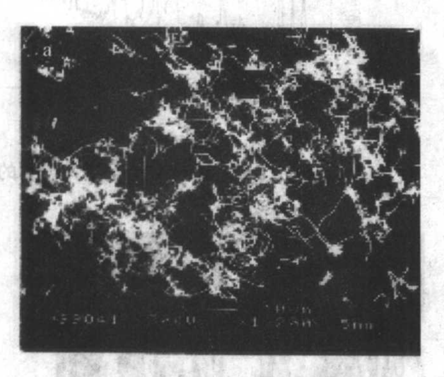
采用 CVD 方法可以在氧化铝模板中合成 GaN 纳米线有序阵列。在管式炉中放置坩埚，在坩埚底部放入 Ga 与 Ga_2O_3 的混合物，在原料上方放置氧化铝模板，然后，排除炉中的空气并通入洁净的 NH_3 气，在 1 000℃的高温下使气相的 Ga_2O 与 NH_3 气反应，从而获得 GaN 纳米线有序阵列。合成过程中发生的化学反应主要是

$$4Ga(l) + Ga_2O_3 \longrightarrow 3Ga_2O(g) \tag{17.3-5}$$

$$Ga_2O(g) + 2NH_3(g) \longrightarrow 2GaN(s) + H_2O(g) + 2H_2(g) \tag{17.3-6}$$

GaN 纳米线有序阵列的表征结果如图 17.3-48 所示，大量的 GaN 纳米线已经合成（图 17.3-48a），典型的 GaN 纳米线的直径为 20 nm，而且 GaN 纳米线具有六方纤锌矿的单晶结构（图 17.3-48b）。

3.1.3　三元化合物纳米线有序阵列



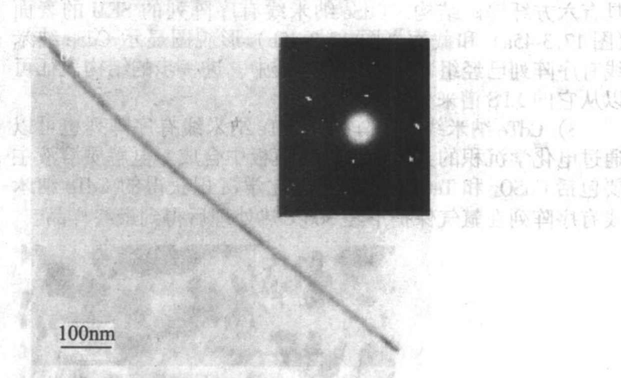


图 17.3-48　GaN 纳米线有序阵列的 SEM（a）和 TEM 照片及相应的 SAED 花样（b）

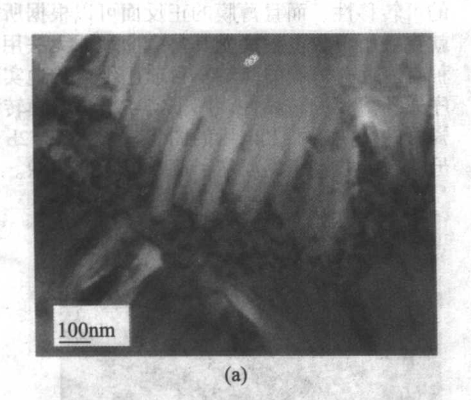
单质或二元纳米有序阵列可以采用电化学沉积或 CVD 等方法在模板中成功合成，但目前合成三元或多元纳米有序阵列仍然面临较大的困难，主要是很难解决在外电场的作用下实现三种或多种组元的共沉积。无电沉积与电化学沉积的不同就在于不需要在沉积前在模板表面蒸镀电极。采用无电沉积的方法同样可以在模板中合成纳米线、纳米管阵列，也可以合成三元纳米阵列。这里以 Co-Ni-P 为例，介绍一下三元化合物纳米线有序阵列的合成。

Co-Ni-P 纳米线有序阵列是在氧化铝模板采用无电沉积的方法进行的。首先用含有 Sn^{2+} 的溶液（作为感光剂）浸泡在氧化铝模板中，然后通过浸在含有 Pd^{2+} 的溶液中，将修饰过的模板激活，从而得到通道壁上附着有离散的钯纳米颗粒的氧化铝模板。最后，将模板浸入主要含有 $CoSO_4$、$NiSO_4$ 和 NaH_2PO_2 的混合溶液中，以钯作为催化剂，Co，Ni，

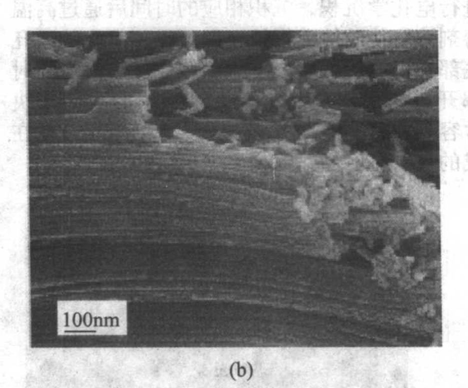


P 被 NaH_2PO_2 还原，以一定比例组装在氧化铝模板中，从而合成三元合金纳米线有序阵列。

从图 17.3-49a 可以看出三元合金纳米线已填充到 AAM 模板中，图 17.3-49b 可以看出纳米线的直径为 60 nm，与所用的氧化铝模板的通道直径基本一致。进一步的表征结果显示 Co、Ni，P 的原子比为 42.82∶40.48∶16.7。合金纳米线的 TEM 照片（图 17.3-50a）显示纳米线的直径为 70 nm，电子衍射花样（图 17.3-50b）表明纳米线是具有非晶结构。

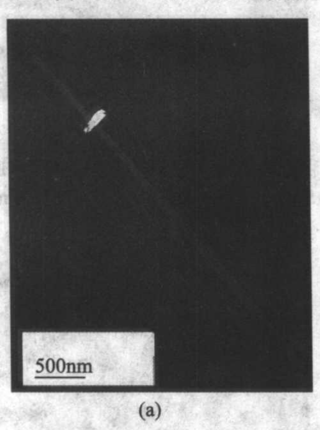


(a)



(b)

图 17.3-49 Co-Ni-P 纳米线的表面（a）和截面（b）的 SEM 照片



(a)

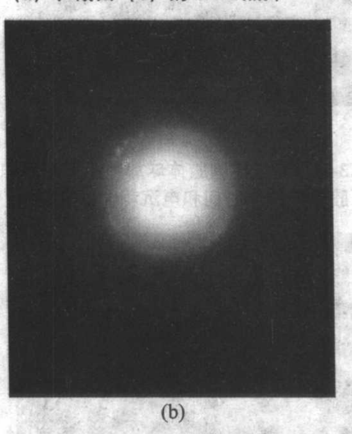

(b)

图 17.3-50 单根 Co-Ni-P 纳米线 TEM 照片（a）和相应的 SAED 花样（b）

3.2 基于二维胶体晶体模板合成的有序纳米阵列

基于二维胶体晶体可以合成一系列纳米结构，包括纳米颗粒阵列（nanoparticle array）、纳米孔阵列（nanopore array）、纳米环阵列（nanoring array）、纳米井阵列（nanowell array）以及由纳米颗粒阵列引申出的纳米管阵列（nanotube array）、纳米棒阵列（nanorod array）等多种纳米结构。这些纳米结构一般是组装在平整的、经过特殊工艺清洗的衬底之上，在球与球之间具有周期性的三角形孔洞、球与衬底之间也存在着适当的空间，外来物质或反应离子以一定的方式填充这些空间、孔洞或蚀刻暴露于孔洞底部的衬底，再去掉胶体球就可以得到相应的纳米结构，这就是二维胶体晶体法。这些结构的尺寸及在衬底上的分布密度均可以通过胶体球的大小进行控制。目前合成二维胶体晶体的胶体球可在 50～5 000 nm 之间选择，合成面积可达平方厘米级。Leiderer 等人的研究发现，在衬底上形成的二维胶体晶体具有可转移的特性，以水为介质，可以将这种胶体晶体转移到任意的所需衬底，甚至是铜网上，从而为这种胶体晶体的广泛灵活的应用奠定了基础。

以二维胶体晶体为基础合成纳米结构阵列的技术主要可以归结为三方面：①以二维胶体晶体为掩膜合成纳米结构；②以二维胶体晶体为模板合成孔（或环）结构；③颗粒或孔延伸的纳米结构阵列，所谓颗粒或孔的延伸结构就是以二维胶体晶体法直接合成的纳米结构阵列为基础合成新的纳米结构阵列。

其中利用二维胶体晶体作为掩膜可以合成纳米颗粒阵列和纳米井阵列。这里简要介绍纳米球刻蚀法制备纳米颗粒阵列的过程。

将附有二维胶体晶体的衬底置于真空镀膜室，在超高真空下（基压 $\leqslant 10^{-5}$ Pa）采用热蒸发、电子束蒸发以及脉冲激光沉积等方法使所需要的材料以原子或分子的形式垂直于衬底方向通过球与球之间的孔隙沉积在衬底上，并逐渐长大。所沉积的厚度由石英振荡器来控制。沉积完成后用二氯甲烷将胶体球溶解掉，即可得纳米颗粒阵列。

应用这种方法已合成了铂、金、银、镍等金属纳米颗粒阵列，TiO_2、Y_2O_3、ZnS 等金属氧化物和硫化物纳米颗粒阵列，CoPc 有机物纳米颗粒阵列等。

传统制作二维孔结构的方法是电子束刻蚀、微接触压印、聚合物的自组织等，但是这些方法操作烦琐，设备昂贵，不易达到大面积，而且形态不易控制。二维胶体晶体模板法则克服了这些缺点，使得在一般实验室条件下按照所需合成不同材料、形态、孔径等有序孔薄膜成为可能。利用电化学沉积法、溶液浸渍法在二维胶体晶体的模板可以合成纳米孔阵列和纳米环阵列。

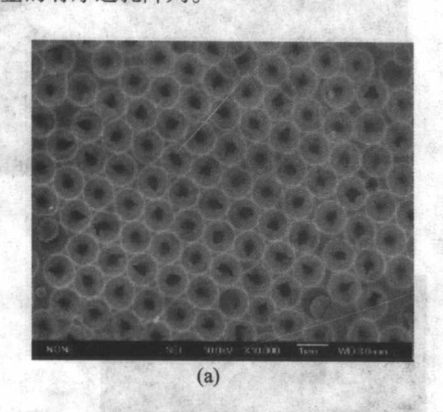
3.2.1 模板诱导电化学沉积（template induced electrodeposition）

电化学沉积过程是一个材料由下到上生长的过程，通过控制电化学沉积时间可以很好地控制薄膜的厚度，以单层二维胶体晶体为模板即可生长出有序孔阵列，这是合成单孔尺寸厚度薄膜最有效的方法。蔡伟平和英国南安普顿大学的 Bartlett 等人几乎在同时独立地提出了这一方法。Bartlett 等人的研究侧重于贵金属（Au、Ag、Pt）球形孔的厚度对于光反射的影响；而蔡伟平则侧重于对于孔形态的控制，对这一方

法进行了深入系统的研究，首次合成了形态可控、可转移的有序通孔阵列，并验证了这种方法的普适性。

合成步骤是：首先将胶体晶体转移到导电衬底上，然后在高于胶体球玻璃转化点温度加热衬底使胶体晶体固定，以此衬底为阴极进行电化学沉积，沉积相应的时间后通过高温加热或用有机溶剂溶解使胶体球去掉，即可得到有序的通孔阵列。通孔的底部开口的形状和大小由胶体球加热固定的时间决定，而顶部开口的形状和大小则由电沉积的时间来决定，这样就非常容易实现对孔形态的控制，图 17.3-51 是在不同条件下合成的金的有序通孔阵列。

更有意思的是，通过调整电解液的组成、沉积电位以及 pH 值，所沉积的有序通孔薄膜可以非常容易地在水的表面张力作用下剥离原先的导电衬底而漂浮在水面上，再用任意的其他衬底甚至是弯曲的衬底将其捞起，就实现了这种薄膜的可转移性，而且薄膜的正反面可以根据所需任意选择，这就克服了不导电衬底尤其是弯曲表面无法用电沉积法生长这种有序通孔薄膜的弊端。目前已经成功地实现了金和铜的有序通孔薄膜的转移性，图 17.3-52a 是金膜转移到一种气敏陶瓷管的弯曲表面上以后的图像，图 17.3-52b 是金膜转移到云母衬底上并且正反面作了颠倒以后的图像。


(a)

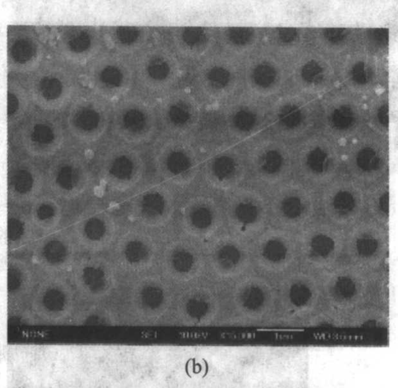
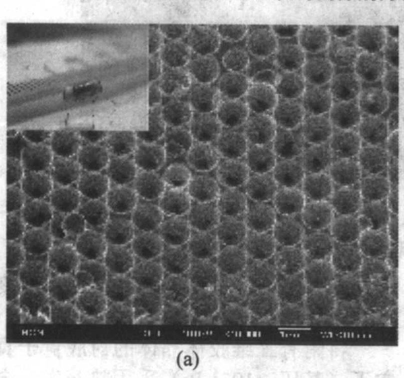

(b)

图 17.3-51　通过控制胶体球加热不同时间和电沉积时间获得的不同形态的金的有序通孔阵列
胶体球加热时间和电沉积时间分别为：（a）5 min 和 15 min；（b）16 min 和 8 min


(a)

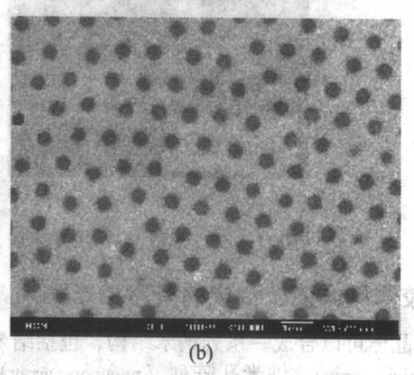

(b)

图 17.3-52　（a）金膜转移到陶瓷管的弯曲表面上后的图像，插图是宏观照片；
（b）金膜转移到云母衬底上并做了反转以后的 SEM 图像。金膜的沉积条件分别对应图 17.3-51 的 a、b

这种方法也具有很好的普适性，也可以合成半导体、金属、氧化物的形态可控的有序通孔薄膜，如 CdS、Zn、ZnO、Eu_3O_4 等。不仅如此，还可以比较容易地合成双金属薄膜，如在沉积到一定厚度（<胶体球的直径）的金膜以后，再沉积一层 Cu 膜，即可以得到 Au/Cu 的双金属通孔薄膜。

3.2.2　溶液浸渍模板合成策略（Solution-Dipping Template strategy）

溶胶-凝胶法虽然也可以合成有序孔结构，但不能对孔的形态进行有效的控制。为此蔡伟平等人提出了一种非常灵活方便的溶液浸渍模板合成策略，通过简单地控制前驱液浓度，实现了对有序孔阵列形态的控制。

合成方法如图 17.3-53 所示，首先用定量滴管滴加一滴溶液在单层胶体晶体的边缘，在溶液的表面张力的作用下，胶体晶体会漂浮在溶液表面；然后在低于胶体晶体的玻璃转化温度条件下加热使水分蒸发，而在这个过程中胶体球也会受热变形，球与球之间会发生铰链（cross-link），使原先的点接触成为了面接触；而后将样品在高温（至少大于玻璃转化温度）下加热使胶体球烧掉，溶质相变为所需要的材料；最后超声清洗获得稳定的有序孔阵列。由于在低温加热水分蒸发的过程中，不同浓度的溶液在相同温度条件下到达饱和状态所需要的时间不同，那么胶体球的变形程度、球与球之间的接触面积也就不同，从而最终所获得的孔的形态也不同。随着浓度由高到低变化，可以分别获得大孔小孔的复合阵列、孔与颗粒的复合阵列、通孔阵列以及纳米结构环的阵列等。

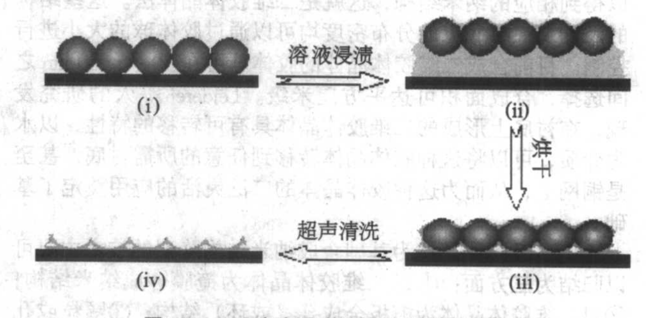
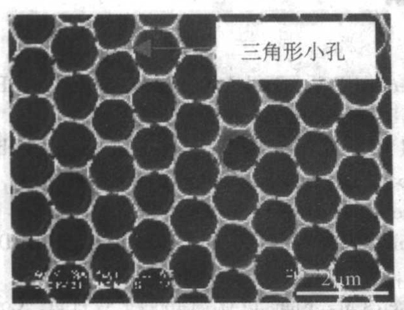


图 17.3-53　溶液浸渍模板合成策略示意图
i）单层胶体晶体；ii）胶体晶体漂浮在前驱溶液表面；
iii）溶质与胶体晶体的复合体；iv）有序孔阵列

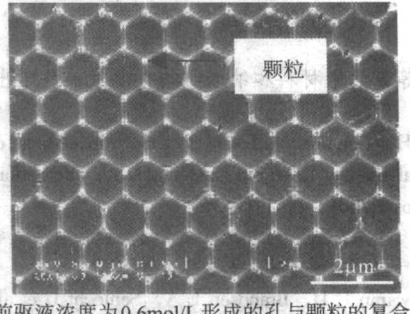
图 17.3-54 是用这种方法获得的不同形态的 Fe_2O_3 有序



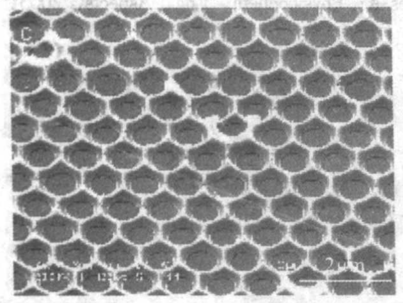
孔阵列，因为前驱溶液滴加以后胶体晶体漂浮于液面以上，所以最终所获得的孔结构必定位于薄膜的表面。球的变形在孔的形态方面起着决定性的作用，所以胶体球一般选用低玻璃转化点的聚苯乙烯胶体球。



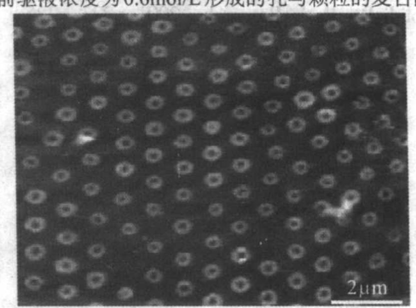
(a) 前驱液浓度为0.8mol/L形成的球形孔与三角形小孔的复合阵列



(b) 前驱液浓度为0.6mol/L形成的孔与颗粒的复合阵列



(c) 前驱液浓度为0.2mol/L形成的有序通孔阵列



(d) 前驱液浓度为0.02mol/L形成的有序纳米结构环阵列

图 17.3-54　以不同浓度的 Fe (NO_3)$_3$ 溶液为前驱液获得的不同形态的有序孔阵列

单层聚苯乙烯胶体晶体具有在水中可漂浮的特性，利用这种性质可以将其转移到任意衬底上，特别是不适合用于合成大面积胶体晶体的衬底，从而可以在任何衬底上合成大面积的有序孔阵列。这种方法具有很好的普适性，可以合成多数的氧化物、半导体甚至是金属的有序孔阵列，例如已经合成的 ZnO、NiO、Co_2O_3、CuO、CeO_2、Eu_2O_3、Dy_2O_3、SnO_2、CdS 以及金属锌等。

编写：张立德（中国科学院固体物理研究所）
解思深（中国科学院物理研究所）



参考文献

1 张立德等．纳米材料和纳米结构．北京：科学出版社，2001

2 Kurachi H，Uemura S，Yotani J et al．Proceedings of 21st International Display Research Conference/8th International Display Workshops，2001，pp 1245

3 慈立杰．单层/双层碳纳米管的选择性制备及表征：博士后报告．北京：中科院物理所，2003

4 Venkateswaran U D，Brandsen E A，Schlecht U et al．Physica Status Solidi B－Basic Research，2001，223：225

5 Teredesai P V，Sood A K，Rao C N R et al．Physica Status Solidi B－Basic Research 2001，223：479

6 Vial J C，Derrien J．Porous silicon science technology：winter school，Les Houches，8 to 12 February，1994，Centre de physique des Houches；Springer－Verlag，Berlin

7 Evans D F，WennerstrÖm，H．The Colloidal Domain，2nd ed.，Wiley－VCH，New York，1999

8 Szekeres M，Kamalin O，Grobet P G et al．Colloids and Surfaces A：Physicochem．Eng．Aspects，2003，227：77



中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第13卷 信息功能材料工程(下)

第18篇

发 光 材 料

主 编 石春山

主 审 苏勉曾

编 写 石春山

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

第1章　概　　述

广义地说，可用于照明或显示的一类具有光发射特性的物质都叫作发光材料（luminescent materials），实际上是固体发光材料（solid-state luminescent materials）的泛称，而且更多情况下是指无机固体发光材料（inorganic solid-state luminescent materials）。发光学中把发光材料又称作荧光体（phosphors），并且是指具有实际应用价值的粉体材料，而具有发光特性的单晶、玻璃或薄膜等，一般很少称作发光材料或荧光体。

1　物质发光与发光材料

当一种固体受到电磁辐射或带电粒子的照射时，所吸收的能量在固体中进行传递并同时发生各种能量转换过程。可以转变为光子发射（发光现象）、电子发射、声子运动（热过程），甚至还可能导致固体发生化学或结构变化。其他形态的能量也可以引起物质的发光，例如电场、机械应力、化学反应能、生物能等。

按照激发能的不同，可以把发光分为光致发光（紫外和真空紫外光激发）、阴极射线发光（电子束流激发）、X射线发光（X射线或γ射线激发）、电致发光（直流或交流电场激发）、放射线发光（由放射性元素Ra、^{3}H、^{147}Pm激发）、化学发光（由化学反应能产生的发光）、生物发光（由生物能激发）、摩擦发光（由摩擦或研磨等机械应力激发）等。至于白炽灯泡中钨丝的发光或固体被加热至高温产生的红外辐射是一种热辐射，不属于发光。

发光材料的分类方法，随其论述的主题不同也会各有侧重。从主体化合物类型划分，有时发光材料又可分为无机发光材料、有机发光材料和半导体发光材料。

发光材料是一类功能材料，它可以有效地将所吸收的激发能转换为光的发射。发光材料是由作为材料主体的化合物（基质）和指定掺入的少量甚至微量杂质离子（激活剂）组成。有时还需要掺入另一种杂质离子作为敏化剂。激活剂和敏化剂部分地取代基质晶体中原有格位上的离子，形成杂质缺陷，构成发光中心。例如彩色电视荧光屏中的红色荧光粉 $Y_2O_3:Eu^{3+}$，其中的 Y_2O_3 是基质，Eu^{3+} 占据小部分 Y^{3+} 离子的格位，形成发光中心。当 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 受到阴极射线激发时，基质 Y_2O_3 将吸收的能量传给 Eu^{3+}，使 Eu^{3+} 离子的 $4f^6$ 电子从 $^7F_0$ 跃迁到 ^5D 各激发态，随即又从 $^5D_{0-3}$ 激发态跃迁回到 $^7F_{1-6}$ 各基态，并同时产生橙色-红色的辐射发光。发光过程包括能量的吸收、弛豫和发射等步骤。随波长的分布，气态自由离子的吸收光谱和发射光谱的能量相同，并都是锐线或窄带谱（带宽 0.01 cm^{-1}），而晶体中离子的发射光谱能量均低于其吸收光谱能量，并且多是宽带谱（带宽 1 000 cm^{-1}）。这是由于晶格振动对发光中心离子的影响所致。发光中心离子的电子跃迁可以和基质晶体中周围的离子交换能量。晶体势场也会对发光中心离子的能级高低、分裂程度、与周围离子间相对位置发生影响，因此应该把发光中心（激活剂离子）与其周围的晶格离子看作是一个整体来考虑。因为原子核的质量要比外层电子大得多，其振动频率也慢得多，因此在电子的快速跃迁过程中，晶体中原子间的相对位置和振动频率可以近似地看作恒定不变［富兰克（Frank）-康登（Condon）原理］。这样用位形坐标图（configurational coordinate diagram）来表示发光材料对激发能量的吸收、弛豫和发射过程，如图18.1-1所示。图中的纵坐标表示包括发光中心离子及其周围离子在内的整个体系的能量（E），这个能量包括电子和离子的势能和相互作用能。横坐标表示中心离子和周围离子相互作用的位形，它是包括离子之间相对位置等因素在内的一个笼统的空间概念（r）。图下部的抛物线Ⅰ表示系统处于基态时的能量与位形的关系，曲线的最低点 A 表示系统处于平衡位置时的能量。以 A 点为中心，离子发生简谐振动，产生不同宽度的振幅（$A'A''$）。图上部的那条抛物线Ⅱ表示系统处于激发态时的情况。根据富兰克-康登原理，当发光中心吸收了激发能时，系统的能量垂直地从 A 上升到 B，而离子的位形基本不变。因为基态的振动是按高斯分布的，所以激发态的能量也按高斯分布在 $E'-E''$ 之间。但激发态电子的能量变化和中心离子电子云的变化反过来又会影响中心离子与周围晶格离子的相对位置，因此上部曲线的平衡位置可能向左或向右移动 Δr，这时抛物线Ⅱ就会与抛物线Ⅰ相交于 T 点。当阴离子发光中心被激发时，电子云变得弥散，阴离子的元素电负性变小些，它对阳离子的吸引也就相对变弱些，于是位形的平衡距离就变得大一些，平衡位置就会向右移动 Δr，即 Δr 为正值。在 10^{-12} s之内，平衡位置也从 B 点变到 C 点。在这个过程中，电子将一部分能量传递给周围离子，转化为晶格的热振动，同时体系的能量从 B 点下降到 C 点。这时电子不必越过一个能垒 ΔE 到达 T 点返回到基态，而是在激发态停留约 $10^{-8}\sim10^{-3}$ s后直接从 C 点跃迁回到基态的 D 点，发光中心相应地发出一个光子 $\Delta E_{CD}=h\nu_1$，然后电子从 D 弛豫回到 A 点，从而完成一个跃迁周期（图18.1-1a）。激发能 ΔE_{AB} 大于发射能 ΔE_{CD}。显然，抛物线Ⅱ向右偏离抛物线Ⅰ愈远，Δr 愈大，C 点和 T 点的垂直距离愈近，即能垒 ΔE 愈小。如在较高温度下，体系在 B 点可能不是失去振动能下降到 C 点返回到基态 D 再弛豫到 A，而可能是体系得到更多振动能，体系能量经过 C 点上升到 T 点，然后沿着基态抛物线Ⅱ的 $T\rightarrow D\rightarrow A$ 弛豫到 A 点。在这个过程中，体系从激发态无辐射返回到基态。即发生了发光的温度猝灭（图18.1-1b）。如果抛物线Ⅱ偏离抛物线Ⅰ更远，抛物线Ⅱ上的平衡点 C 处在抛物线Ⅰ的范围之外，在这样的体系中，当发光中心离子被激发时，在体系尚未达到激发态的平衡点 C 之前，就会先到了两条曲线交点 T，然后激发能便沿着抛物线Ⅰ的 $T\rightarrow A$ 无辐射地弛豫到基态平衡点 A（图18.1-1c）。这种物质不能发光。图18.1-2示出了激发与发射的过程。

与上述情况相反，如果发光材料中阳离子发光中心被激发，位形坐标中的抛物线Ⅱ相对于抛物线Ⅰ会向左移动 Δr，变为负值。

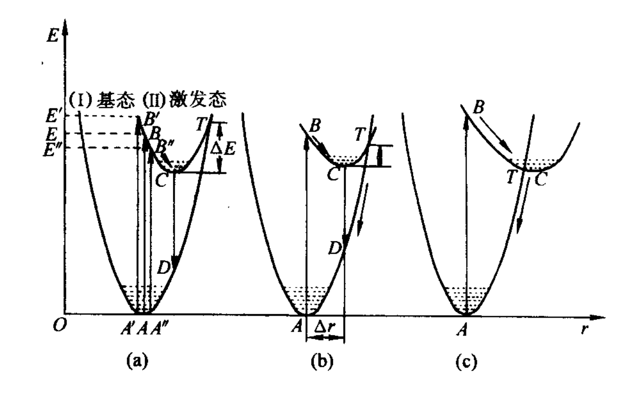


图18.1-1　位形坐标图

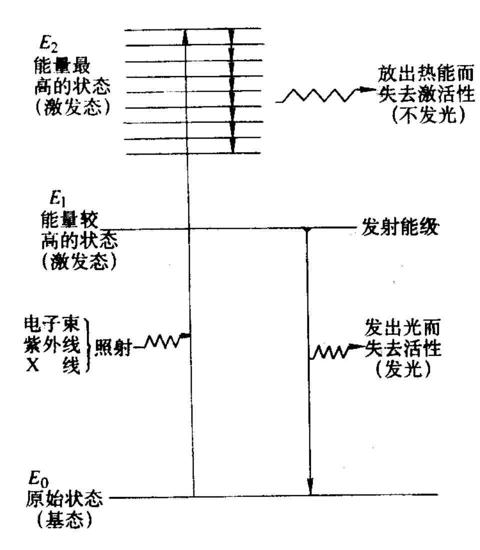


图 18.1-2　激发与发射过程

用位形坐标图可以定性说明物质发光中的一些问题，如解释斯托克位移：发射的光子能量低于激发的光子能量 ($\Delta E_{CD} < \Delta E_{AB}$)，即发射光谱带峰值波长比激发光谱带的峰值波长长；如解释高温时吸收光谱展宽成带谱：因为离子在晶格中是在其平衡点附近振动，吸收光子后可以处在 $A'A''$ 之间任何位置上，因此，吸收光谱就包括许多频率（或波长）而形成宽带。温度愈高，$A'A''$ 振幅愈大，谱带愈宽。

激活离子在基质中能够产生电子跃迁实现发光，须遵循一定选择定则。激活离子被激发可以形象地比作踢一个柔软的大球时球产生了形变。激活离子被紫外光或电子束等激发时，其周围电子云产生变形，正、负电荷中心分开产生极化，形成偶极子（图 18.1-3)，包括电偶极子、四极子乃至磁偶极子。其中电偶极子跃迁最容易进行，其次是磁偶极子跃迁，最难发生的是四极子跃迁。

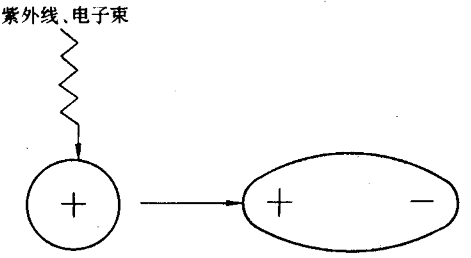


图 18.1-3　偶极子的形成

半导体发光与绝缘体定域中心发光机制不同，是带-带激发后在能带隙的杂质态间产生的，即施主（D）-受主（A）对发光。图 18.1-4 是两种不同发光机制的示意图。

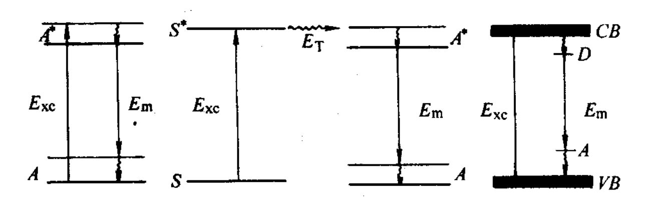


图 18.1-4　半导体（右）和绝缘体（左）中发光的物理过程
A，A^*—处于基态和激发态的激活离子；
S，S^*—处于基态和激发态的基质；
CB—导带；VB—价带；D—施主能级；A—受主能级；
E_{xc}—激发；E_m—发射；E_T—能量传递

2　发光材料研究与应用发展过程

发光材料的发现，最早记载于 10 世纪中国宋朝（976～998 年）。大约 1600 年，欧洲才开始研究矿物发光，到 19 世纪末，气体放电的实现和 X 射线的发现启发并推动了发光与发光材料的研究和应用，当时主要研究的发光材料是 $CaWO_4$（1896 年）和 ZnS。第二次世界大战期间，雷达显示屏的应用，进一步推进了阴极射线管和相应发光材料的研究。进入 20 世纪，用于照明的灯用荧光体研究得到了迅速普及，特别是 X 射线增感荧光体的成功应用，大大推动了探找新型发光材料的研究。20 世纪 70 年代初，稀土荧光体问世，又一次推动了发光材料的研究与开发应用，标志着发光材料研究进入了又一个新阶段。直到今天，稀土荧光体在照明和显示领域中的广泛应用与深入研究，依然在进行中；80 年代，发光材料研究领域似乎处于一个平稳期；进入 90 年代，发光材料的应用与学术研究又开始复兴；20 世纪后半叶，发光材料的应用已展现出了一片繁荣的市场景象。

百余年来，合成出来的无机荧光体大约有几万种，并都作了表征，其中大约有 50 多种达到了实用要求，绝大部分已获得了实际应用（表 18.1-1)。一个世纪的发展史，特别是近 30 年的进程表明，旨在合成传统应用的新型实用发光材料的努力，似乎到达了一个高峰平台区，攀登更新的高峰，必须要作出划时代的努力。

表 18.1-1　主要的实用荧光体

发光颜色	应用			
	阴极射线管（CRT）	等离子体平板显示（PDP）	荧光灯	X 射线增感屏/闪烁体
蓝	$ZnS:Ag^+,Cl^-$	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ $SrAl_{14}O_{25}:Eu^{2+}$ $Sr_3(PO_4)_5Cl:Eu^{2+}$	$NaI:Tl^+$ $Ba(Cl,Br)F:Eu^{2+}$（存储材料） $LaBr_3:Ce^{3+}$ $Bi_4Ge_3O_{12}$ $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}/Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ $LuAlO_3:Ce^{3+}$ $YTaO_4:Nb^{5+}$
绿	$ZnS:Cu^+,Au^+,Al^{3+}$ $ZnS:Cu^+,Al^{3+}$	$BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+},Mn^{2+}$	$GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+},Tb^{3+}$ $LaPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$ $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$	$CsI:Tl^+$ $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$
黄			$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$	
红	$Y_2O_2S:Eu^{3+}$	$Y_2O_3:Eu^{3+}$	$Y_2O_3:Eu^{3+}$ $(Y,Gd)(P,V)O_4:Eu^{3+}$	
白			$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl):Sb^{3+},Mn^{2+}$	

编写：石春山（中国科学院长春应用化学研究所）

第2章　发光材料的合成

1　固相反应合成法

一种荧光体通常由基质和激活剂组成，有时还有敏化剂，其中基质是主体成分；激活剂和敏化剂含量极少，相当于基质的0.001%～1%（摩尔分数）。荧光体系的化学表达式，一般写作M:A或M:A（x）或M:A（x），S（y），式中M代表基质化合物，A代表掺杂的激活剂离子，S代表掺杂的敏化剂离子，括号内x、y分别表示A和S的掺入量。例如，$GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+}$，$GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+}$，Tb^{3+}或$GdMgB_5O_{10}:0.02Ce^{3+}$，$0.02Tb^{3+}$，$CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$［有时写作：（Ce，Tb）$MgAl_{11}O_{19}$］等。激活剂或敏化剂掺杂量为摩尔（mol）或百分摩尔（mol%），即原料混合物中，每1 mol基质里激活离子掺入的摩尔数，如$ZnSiO_4:0.02Mn^{2+}$，表示每1 mol $ZnSiO_4$中掺入0.02 molMn^{2+}。

直到目前，除了单晶、薄膜等某些特定形态材料外，几乎所有荧光体的规模合成都是将原料混合后通过高温固相反应完成的。参考文献［4］给出了这种合成过程的框图（图18.2-1)。首先是选择基质化合物、激活剂及助熔剂等高纯原料配料，充分研混后在炉内进行高温灼烧反应，其次是对灼烧产物的后处理，包括粉碎、研磨，然后筛分除去其中过粗和过细的颗粒。必要时产物尚须作些表面包膜处理。

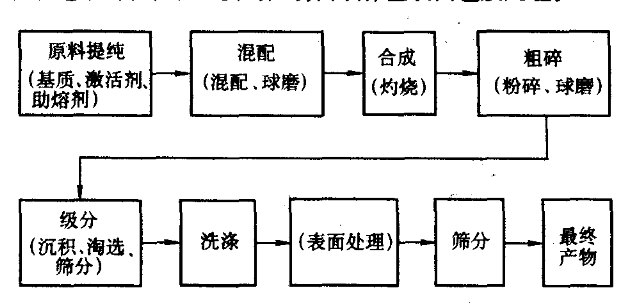


图18.2-1　荧光体的制备过程

荧光体合成存在两种不同类型反应：①激活离子直接引入已有基质，如ZnS荧光体的合成。随着基质晶体生长，激活剂扩散到ZnS晶格中去。②基质材料合成与激活剂引入是在灼烧过程中同时实现的，如$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$和$Ca_5(PO_4)_3(F，Cl):Sb^{3+}$，$Mn^{2+}$荧光体的合成具有典型性

$$ZnO + SiO_2 + MnCO_3 \longrightarrow Zn_2SiO_4:Mn^{2+} + CO_2\uparrow$$

$$CaHPO_4 + CaCO_3 + CaF_2 + CaCl_2 + Sb_2O_3 + MnCO_3 \longrightarrow Ca_5(PO_4)_3(F,Cl):Sb^{3+},Mn^{2+} + CO_2\uparrow$$

实际上反应的过程是多步的、复杂的。

激活剂引入基质方式，除将激活剂以化合物形式添加到原料混合物中外，还可以将其作为一种共沉淀组分引入基质，如$Y_2O_3:Eu^{3+}$的合成。实际上这种荧光体不是通过灼烧$Y_2O_3 + Eu_2O_3$固体混合物来制得的，而通常是先将Y_2O_3和Eu_2O_3溶于硝酸，然后共沉淀为草酸盐，最后再高温灼烧获得荧光体$Y_2O_3:Eu^{3+}$。

1.1　原料纯制

原料纯度明显影响材料的荧光特性，有时极少量杂质就会使发光材料产生荧光猝灭，因此精心提纯原料十分必要。譬如，卤磷酸钙荧光体，$Ca_5(PO_4)_3(F，Cl):Sb^{3+}$，$Mn^{2+}$，是重要的灯用发光材料。通常采用$CaHPO_4$、$CaCO_3$、$CaF_2$、$CaCl_2$、$Sb_2O_3$和$MnCO_3$作为合成原料，其中$CaHPO_4$和$CaCO_3$占原料总重量的90%。这两种原料组分的纯制必须十分精心。其中重金属杂质须控制在百万分之一以下，而钠离子含量也要控制到（5～10）$\times10^{-6}$。

稀土离子激活的荧光体中，单一稀土的纯度尤为重要，而以稀土为基质的材料中，例如Y_2O_3，除Y之外其他稀土含量也要控制在10×10^{-6}以下。

1.2　原料混配

含氧酸盐荧光体制备时，必须从最终产物化学计量比考虑原料配比。因为原料配比对荧光体发光效率的影响十分显著。卤磷酸钙荧光体中，当总的阳离子与磷离子物质的量比Me/P = 5/3 = 1.67时，灯的发光效率陡然下降，如图18.2-2所示。这是因为Me/P增大，作为激活剂掺入的Sb会与过量的Ca结合形成$Ca_2Sb_2O_7$，从卤磷酸盐基质中沉淀出来。为此，在合成荧光体时要在原料混合物中混入超过化学计量比2%～3%的磷酸盐。同样原因，在合成Zn_2SiO_4荧光体时，要用超过理论量的SiO_2去与ZnO混配才行。

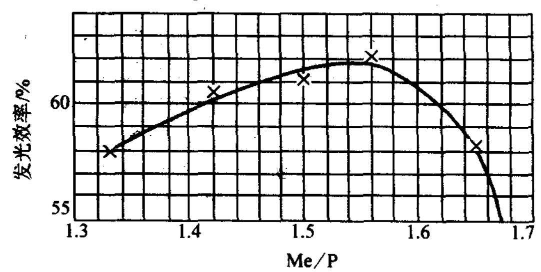


图18.2-2　卤磷酸钙荧光体灯效与Me/P比值的相关性

1.3　灼烧与固相反应

灼烧是使固体粒子中的离子在低于其熔点的温度下进行扩散和化合的现象，主要是固相化学反应过程，即多相固体三维晶格中的离子直接参与化学反应并起化学变化。在灼烧时伴随着离子扩散物质传输的过程同时发生化学反应。高温固相反应法合成发光材料，在灼烧过程中扩散起着重要作用。扩散是物质由高浓区域自发地移向低浓区域的一种过程，是粒子越过能垒不连续跳跃过程，是一个非平衡的宏观不可逆的物质输运过程。扩散可以沿着固体表面进行，但发光材料制备的灼烧过程中扩散是沿着晶界和通过晶体点阵进行的，即是晶格扩散。影响扩散的因素很多，除浓度外，还有电场、温度及局部应力状态等。图18.2-3给出了扩散机理示意图。

灼烧温度，对于各种金属和氧化物的细微颗粒来说，一般约选择为物料中熔点最高的那种原料熔点的2/3。影响灼烧的重要因素是温度和颗粒度。一般，灼烧时间的长短远不如温度的高低重要。实验证实，灼烧时间延长两倍或十倍，对于灼烧过程的影响远不如温度变化50℃显著。就颗粒粒度来说，灼烧的推动力随着粒度的减小而增大。对氧化物而言，粒度越细，灼烧过程中产生的收缩率越大。一般地，作为灼烧变量，致密化速率与颗粒粒度成反比，而与温度呈指数关系。

合成掺Mn的Zn_2SiO_4荧光体时，ZnO和SiO_2开始反应的温度大约700℃，即ZnO向SiO_2晶格中扩散，Mn^{2+}离子按

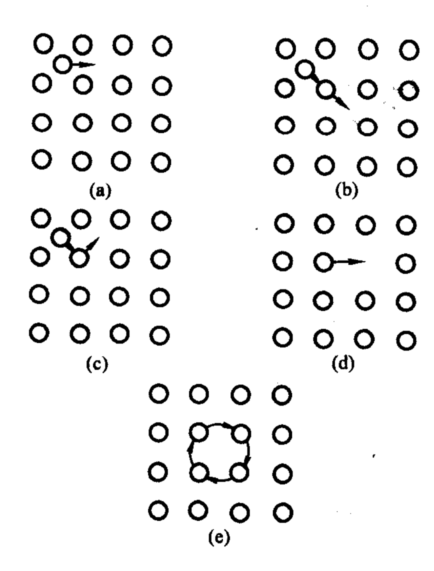


图 18.2-3 扩散机理

(a) 直接间隙扩散；(b) 间接直线间隙扩散；(c) 间接非直线间隙扩散；(d) 空位扩散；(e) 环形扩散

比例进入逐渐形成的 Zn_2SiO_4 晶格中。实际上，固相反应合成荧光体，对于某些多元素体系，过程和机制是相当复杂的，例如，Sb 和 Mn 掺杂的卤磷酸钙的合成，比 Zn_2SiO_4:Mn 或 ZnS:Cu，Al 等荧光体复杂得多，因为有些原料组分加热过程中产生热分解。$CaHPO_4$，380～500℃首先分解形成焦磷酸钙 $Ca_2P_2O_7$，而 $CaCO_3$ 在 770～920℃转换成 CaO，与此同时，$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl)$ 开始形成，超过 920℃产生气相反应，中间产物 POF_3 出现，有助于磷灰石相的形成。掺杂剂 Sb_2O_3，450～520℃氧化成 Sb_2O_4；氧化产物与 CaF_2 和 CaO，700～875℃反应生成 $Ca_4Sb_4O_{11}F_{12}$（氟锑酸钙）。温度升高，锑酸盐分解，Sb^{3+} 进入磷灰石晶格。当然一部分 Sb_2O_3 在灼烧过程中挥发或形成 $SbCl_3$ 而损失掉。

惰性或弱还原气氛中锰离子向磷灰石晶格扩散是在磷灰石形成的过程中而进行的，其进入格位速度随着温度升高而加快，直到 110℃左右扩散完成。如果是在空气气氛中，Mn^{2+} 向磷灰石晶格的扩散速度很慢，并且在 1 200℃左右反应才能完成。反应过程中有中间相 CaO:Mn 产生。

灼烧的目的，是为了实现固相反应，为了促使反应的进行，常在原料混合物中加入助熔剂。助熔剂可以提供一个半流体的状态，以利于离子的扩散，也有利产物晶粒的生成。助熔剂通常都是一些具有低熔点的碱金属或碱土金属卤化物、硼酸，或者是相关的含氧酸盐。例如，在 Y_2O_2S:Eu 荧光体合成中，S（和 Na_2CO_3）被用作硫化剂，也是助溶剂。Y_2O_3 和 Eu_2O_3 为原料，为了促进反应加速进行，加入助熔剂 K_3PO_4。助熔剂可以降低反应温度，如 Y_2O_3:Eu 荧光体合成中，如果不加助熔剂，灼烧需要很高温度，达 1 400℃，添加碱金属卤化物作助熔剂，温度可降至 1 200℃。某些硅酸盐或铝酸盐为基质的荧光体，其原料化合物的熔点都很高，固相反应很难进行，必须添加助熔剂。硅酸盐体系常用碱金属氟化物作助熔剂，铝酸盐体系常采用碱土金属氟化物作助熔剂。

磷酸盐和硼酸盐荧光体，一般不需添加助熔剂。卤磷酸盐体系也是如此。譬如，$Sr(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$ $(=3Sr_3(PO_4)_2 \cdot SrCl_2:Eu^{2+})$，虽然 $Sr_3(PO_4)_2:SrCl_2=3:1$，但实际发光效率最高时该比例是 3:1.5 或 3:2，即过量的氯化物起着助溶剂的作用，也增大了产物颗粒尺寸。

在荧光体合成中是否添加助熔剂，选择什么样助熔剂，如何添加，都要根据实际体系情况而确定。含氧酸盐荧光体，多数情况下原料化合物熔点都较低或具有低的升华温度，有助于离子间的互扩散和晶粒生长，因此就不必添加助熔剂。助熔剂可以在后处理过程中除去。

1.4 后处理工艺

后处理工艺包括：在紫外光照射下选粉，去除不发光部分物质；整块荧光体破碎成细小颗粒，筛网分级，除去过粗和过细部分，最终保留合适粒径的粉体；所得粉体置于一定量清水中，然后加入酸性溶液，搅拌，使粉末悬浮于溶液中，静止，倾出清液，再加入水，重复上述操作 3～4 次，然后加入少量碱性溶液（NH_4OH），中和过量酸，最后将沉淀物置于烘箱内干燥得所需荧光体。

1.5 产物性能的检测

作为发光材料，评价的首要指标是亮度，即以同种发光材料标准试样作参比，检测所得产物发光亮度。例如用 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 作为阴极射线发光材料发光亮度的检测标准。其次是检测粉体粒度和体色等。粒径适当是保证二次特性的重要条件。作为荧光体特性评价，除表观鉴定外，尚有更多内禀性能的表征内容，如光谱（发射、激发等）、效率（量子效率、流明效率等）、基质晶体结构以及发光性能与组成、结构关系等。

荧光体二次特性指标是与发光器件匹配及技术要求密切相关的。一般，照明用荧光体，如灯用材料，考察内容大体包括粒度、粒度分布、分散性、涂敷性、稳定性以及光衰特性（流明维持特性）等。对显示用荧光体而言，如阴极射线荧光体，主要评价包括亮度-电流饱和性、温度猝灭性、耐老化性（抗辐射性）等。

一次特性是依据材料固有性质并综合合成工艺引起的影响因素所测得的表征结果。二次特性是针对材料用于实际器件所反映出来的适应与匹配程度。一次特性的重要性在于确认产物作为荧光体具备的基本属性，二次特性的重要性在于针对基本属性对材料应用可能性或性能优劣给出判定。

二次特性评价中，荧光体表面处理问题值得重视。有些荧光体，为了改善其实用特性，表面处理往往是不可缺少的环节。具体地说，表面处理目的有三个：保护颗粒、改善阴极射线管（CRT_S）制造过程中荧光屏的涂敷特性以及改善染料涂敷的荧光屏的对比度。表面处理方法主要包括荧光体颗粒净化和表面涂敷。净化的目的是去除灼烧过程中未反应的残留物（如多余的反应物、助熔剂），通常采用酸性或碱性化学试剂洗涤。不易溶于水材料也可用去离子水充分清洗。表面涂敷，一般在水中进行。涂敷剂多为无机物，有时为改善分散性也采用有机物。表面涂敷目的除改善对比度外，有时也为了降低灯的起始电压或防止荧光体劣化。

1.6 固相反应合成过程中的几个问题

(1) 坩埚与灼烧炉

高温灼烧，工业上通常使用陶瓷、石英和刚玉坩埚。灼烧设备：产物少时采用箱式炉，批量生产常采用隧道式连续炉。

(2) 灼烧气氛与灼烧温度

灼烧气氛的选择，常取决于激活离子氧化还原特性，如 Tl^{+}、Pb^{2+}、Mn^{2+}、Mn^{4+} 或 Eu^{3+} 等离子，可在空气气氛中灼烧，而 Sn^{2+}、Eu^{2+}、Ce^{3+} 或 Tb^{3+} 等离子宜于在还原气氛中灼烧。还原条件与方式主要有：

1) 不加还原剂，样品在空气中直接高温灼烧，如 $Sr_3(PO_4)_2:Eu^{2+}$、$BaFCl:Eu^{2+}$ 等。

2) 样品在适当流量的 NH_3 气流中灼烧，如 $(Sr, Mg)_3$

$(PO_4)_2:Eu^{2+}$。

3）在一定比例的 H_2/N_2 气流中灼烧，如掺 Eu 的碱土金属硅酸盐、磷酸盐体系。

4）在 CO 气流中灼烧。

5）在活性炭存在下于空气中灼烧，如 $Ba_3(PO_4)_2:Eu^{2+}$。

还原能力强弱直接影响荧光体发光行为，例如 NH_3 气流中 1 300℃灼烧（Sr，Mg$_3$（PO_4）$_2$：Eu，流速为 400 mL/min（称强还原气氛）时，样品在 365 nm 激发下发射黄光，流速为 130 mL/min（称弱还原气氛）时，样品发紫色光。这是由于强还原气流时，虽然铕还原充分，但在 Eu^{2+} 附近晶格产生缺陷，许多缺陷一起形成一个发光中心，产生新的发射峰。弱还原气流时，还原不充分，呈现出 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 混合发射。

灼烧温度的选择范围，如前所述，大体为原料熔点温度的 2/3 左右，如磷酸盐体系，900～1 200℃，硅酸盐体系为 1 000～1 300℃，铝酸盐体系为 1 200～1 500℃。对于一些多晶型材料体系，如硫化锌或碱土正磷酸盐，灼烧温度多半选在相转变温度以下或以上，这样才能得到所需晶型。长时间高温灼烧，可以得到大颗粒产物。从图 18.2-4 中看出，灼烧初始阶段颗粒生长很快，达到某个时间后速度变缓。

（3）出料方式

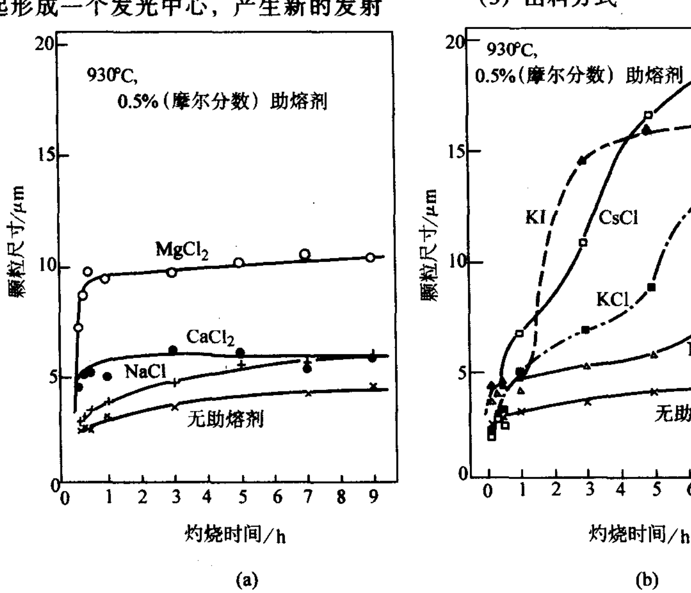


图 18.2-4 不同添加剂存在下颗粒尺寸与灼烧时间的关系
（a）硫化物助熔剂的熔点 > 灼烧温度；（b）硫化物助熔剂的熔点 < 灼烧温度

如果产物易氧化，则应在炉内还原气氛中冷却到室温出料，但大多数荧光体在炉内灼烧一定时间后，取出灼热坩埚，空气中冷却至室温。

2 发光材料的其他重要合成方法

实验室合成荧光体的方法很多，除高温固相反应发外，针对不同荧光体几乎各种无机合成技术都被采用过，特别是软化学合成方法应用更广，如水热技术、溶胶-凝胶法、燃烧法、微波辐射法、喷雾热解法、共沉淀法等，其中溶胶-凝胶法、水热法和燃烧法常在一些蓄光材料的合成中采用。

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶是指分散在液相中尺寸在 1～100 nm 之间的固体颗粒胶体体系。这些小颗粒可依靠布朗运动保持长期悬浮。凝胶是指一种含有液相组分并且具有网络结构的半固态胶体体系。经过放置、酸化或碱化，可以使溶胶转化为凝胶，再灼烧成荧光体。溶胶－凝胶法与传统固相反应合成方法相比，主要有以下优点：①反应物混合均匀性好；②产物纯度高；③晶化灼烧温度大大降低；④反应过程和凝胶微观结构易控制；⑤同一种原料出发，改变工艺过程可得到形态不同产物。该方法缺点主要有：①原料成本高；②醇盐及有机溶剂对人体健康有害；③处理周期长。

2.2 水热法

水热法是指在水溶液中进行的高压恒温合成反应。根据反应条件不同又将水热反应分为高温水热、中温水热和低温水热反应。水热法优点是反应条件温和，反应温度低，产物纯度高。缺点是荧光体亮度偏低。

稀土离子激活的氟化物荧光体，水热合成产物获得一些新的实验结果：反应原料中只要有一种是氟化物即可，原料配比无论怎样改变，只能得到一种产物。产物中氧含量明显降低，激发光谱中电荷迁移带蓝移。

2.3 燃烧法

燃烧法是借助于在低温（350～500℃）下引发的氧化还原反应产生高温（～1 600℃）制备无机材料的方法。采用燃烧法目的是为降低加热温度。方法优点是反应快速、节能、安全、产物颗粒细小且分布均匀。反应过程中可以起到一种还原保护作用，适用于低价稀土离子激活荧光体的制备。方法的不足之处在于产物纯度较低等。

编写：石春山（中国科学院长春应用化学研究所）

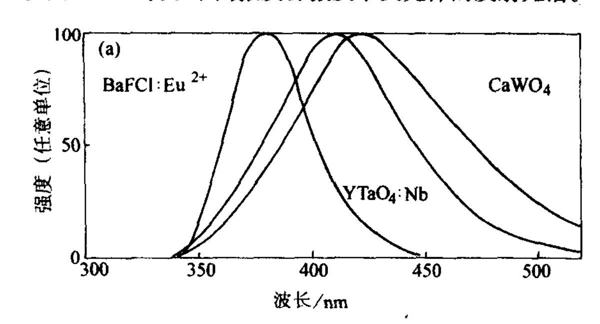


第3章 发光材料性能的表征

实用发光材料需要表征的性能主要包括发射光谱（发光光谱）、亮度、使用寿命和效率。作为基础研究，为了改善传统体系或探找新材料，考察发光机理需要获取荧光体的吸收光谱或反射光谱或激发光谱以及基质晶体结构信息等。有时也需要对其他一些有关基质或激活剂的特性作出表征，如发光材料及其表面电子结构、原子氧化状态及荧光寿命等。

1 发射光谱

发射光谱是表示在一确定能量的合适激发源激发下，发光材料的发光强度与发射波长之间关系的一种图谱。用以表征发光材料发射谱形状、最强发射带峰位置及其发射强度大小。发射光谱图能够反映出发光中心的种类及其内部能级跃迁状况。横坐标是波长（或频率），用 nm（或 cm^{-1}）表示，纵坐标是给定波长下的发射强度（单位面积的辐射能量），表示为 W/cm^{-1}或光子数。但常用任意单位的相对强度来表示。图 18.3-1 表示不同激发源激发下荧光体的发射光谱。



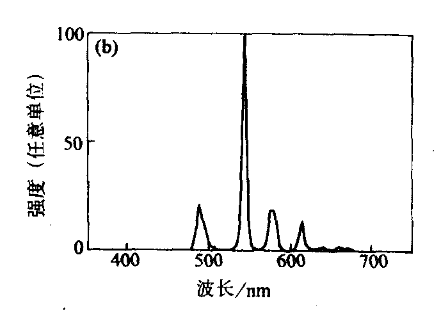


图 18.3-1 不同激发源激发下荧光体的发射光谱
（a）X射线增感屏用荧光体的发射光谱（X射线激发）；
（b）$LaPO_4$:Ce，Tb 的发射光谱（紫外光激发）

2 亮度

亮度是实用荧光体（尤其是用于电视投影管等荧光体）最重要的特性之一。亮度，通常是指人们对物体明暗性的一种视觉感量程度。在发光学中，具体定义为：当从一定方向观察某物体时，垂直于所观察物体表面的单位面积的明暗度为亮度。如设表面积为 A，观测方向的明暗度为 I，与面垂直线和观测方向夹角为 θ，设发光亮度为 B（cd/m^2），上述各参量之间关系表示为

$$B=(1/\cos\theta)\mathrm{d}I/\mathrm{d}\theta$$

亮度表征荧光体在实用中发出的光，与人的视觉函数相匹配的程度。发射强度影响亮度，特别是投影管中的绿光发射荧光体。可用两种方法表示荧光体的饱和亮度特性：①电流/亮度特性，即亮度随激发电流改变的变化；②聚焦电压-亮度特性，即通过固定激发电流改变电子枪的聚焦电压来测定亮度变化。图 18.3-2 是电流-亮度特性曲线。从中看出，曲线斜率是在 I_k 值对应于恰巧是非聚焦状态附近的变化。亮度饱和时，斜率变化最大。图 18.3-3 是聚焦电压/亮度特性曲线，从中可看出相对亮度与聚焦电压的相关性。

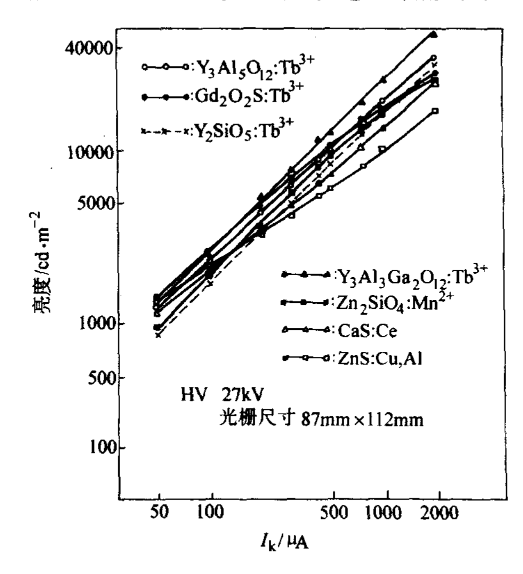


图 18.3-2 YAG:Tb^{3+} 及各种其他绿光发射荧光体亮度与阴极电流之间关系

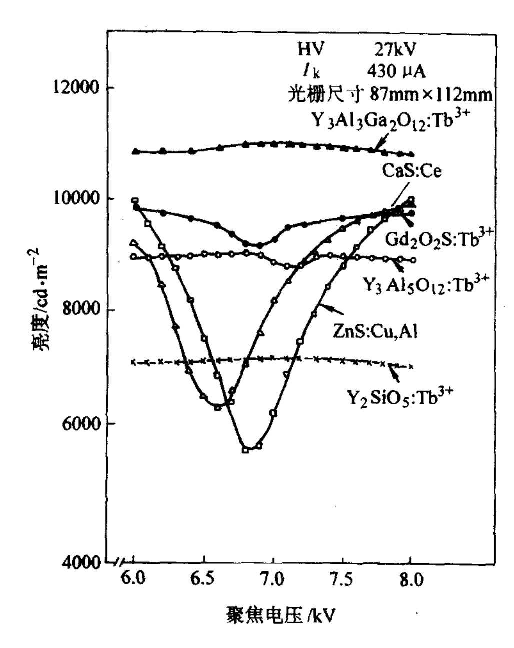


图 18.3-3 YAG:Tb^{3+} 及各种其他绿光发射荧光体相对亮度与聚焦电压之间关系

3 寿命

实用荧光体的寿命，是指发光效率的降低程度。要使发光材料保持长时间的亮度，必须考虑到多种制约因素，如材料组成改变、基质中形成色心等。因此一般是基于亮度和荧光体体色变化条件，通过测定发光材料的相对发光强度定性

考察材料寿命。表 18.3-1 给出了某些荧光体的相对强度。表中标示的“非常强”、“强”、“弱”和“非常弱”都是相对的。实用荧光体寿命特性，取决于激发功率，具有一定任意性，不可能将一种荧光体的瞬时寿命推而广之用以判定出整体特性。从表中数据看出，蓝光发射荧光体如 ZnS:Ag，Cl 等存在的寿命问题较大。

表 18.3-1　体色与亮度对荧光体相对强度的影响

磷光体	相对强度	磷光体	相对强度
$Y_2O_3:Eu^{3+}$	强	$Y_2SiO_5:Tb^{3+}$	非常弱
$Y_2O_2S:Eu^{3+}$	强	$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	弱
$Gd_2O_2S:Tb^{3+}$	强	$Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$	非常强
ZnS:Cu，Al	非常弱	$Y_3Al_3Ga_2O_{12}:Tb^{3+}$	非常强
ZnS:Ag，Cl	非常弱	$CaS:Ce^{3+}$	非常弱

寿命属于荧光体发光的一种瞬时特性，对实际应用来说，测定寿命可以给出荧光体发光的衰减时间和发光颜色随时间的改变。就基础研究而言，瞬时特性考察同样重要，通过荧光寿命测定可以获得有关电子在发射能级的停留时间，可以获得有效非辐射弛豫过程等信息。为了获得若干瞬时特性的信息，需要进行两类测定：荧光体的荧光寿命和时间分辨光谱。在某个能级的平均寿命

$$\tau = 1/(R_r + R_n)$$

式中，R_r 是从荧光发射能级到基态的辐射跃迁概率；R_n 是上述能级间非辐射跃迁概率。

时间分辨光谱是在激发源断开后即刻在一个给定的时间上测得的。发光强度 $I(\lambda)$ 为

$$I(\lambda) = \int_0^{\infty} I(\lambda, t)\mathrm{d}t$$

式中，$I(\lambda, t)$ 表示给定时间 t 的瞬时发光强度。

4　效率

4.1　光致发光材料

荧光体光致发光效率涉及材料在紫外、可见、红外区域内产生的辐射能量。它被定义为：荧光体产生发射的能量与激发能量之比。根据实际应用情况，发光效率可用能量效率（瓦/瓦）来表示，也可用量子效率（光子数/光子数）来表示。

能量效率采用热电堆材料测量。发光能量效率的常规测量方法中，常采用比对法，即待测样品与已知能量效率的标准样品对照。通过待测样品的发光强度同标准样品发光强度比较，可以很容易获得能量效率。

绝对能量效率采用一种特定装置测量，并通过下式算出绝对能量效率

$$\eta_p = L/I(1 - r_p)$$

式中，L 为设定的发光强度；r_p 为样品的反射系数

$$r_p = R(V_P - V_{PF}/\tau)/V_R$$

式中，R 为标准材料的反射率；V_P 是由样品发射的光和反射的激发光产生的热电功率；V_{PF} 是由通过滤波后发射光产生的热功率；τ 是滤波片的透过率；V_R 为激发光反射的强度。为了获得真实能量效率（η_i），则必须考虑到样品自身对发光的吸收量

$$\eta_i = 2\eta_p/(1 + R_\infty)$$

式中，R_∞ 为假定一个足够厚的样品的反射率。能量效率单位为照度。

量子效率测量采用罗丹明 B 作波长转换材料，因为当用比发射波长短的波长激发样品时，罗丹明 B 的激发波长与量子效率之间关系是不变的。荧光体发出的光照在罗丹明 B 上，通过一种光子数检测仪测量。当样品发出的光用光谱辐射分布表示时，就可获得光子数和光子总数的光谱分布。

量子效率（q_p）也可通过测得的能量效率（η_p）计算

$$q_p = \eta_p \int \lambda_p(\lambda)\mathrm{d}\lambda / \lambda_{exc} \int p(\lambda)\mathrm{d}\lambda$$

式中，$\lambda_p(\lambda)$ 为发射波长；λ_{exc} 为激发波长；$p(\lambda)$ 为发射强度。

4.2　电子束激发的发光材料

荧光体在电子束激发下的发光能量效率需采用一种特定装置测量，发光效率 η 表示为

$$\eta = 2\pi r^2 CV_P / I_0 V_0 (1 + R_\infty)$$

式中，r 为样品与检测器距离；C 为检测器灵敏度（$W/W \cdot cm^2$）；V_P 为热电功率；I_0 为电子束电流；V_0 为电子加速电压，R_∞ 为某一厚度样品的反射率。量子效率单位采用光子辐照度。

5　色坐标与显色指数

5.1　色坐标与色温

人眼对 380～760 nm 范围内波长的光是敏感的，这一区域的光称作可见光。不同波长感觉出不同光色。单一波长的光色或窄范围不同波长光色被称作纯色或单色。大多数光色都可由红、绿、蓝三种基本光色组合而成。发光学中将红（R）、绿（G）、蓝（B）三种光色称作三基色。图 18.3-4 是一个从三种基本光色出发构成的颜色视觉走势模式图，光色复合到第 <5> 步为尽头，它表明由 B 产生的蓝光亮度信号传不到这一步，在这一步只有颜色信号而无亮度信号。人眼看到的是一个白光色，即表明由红绿蓝三基色可组合成白光。

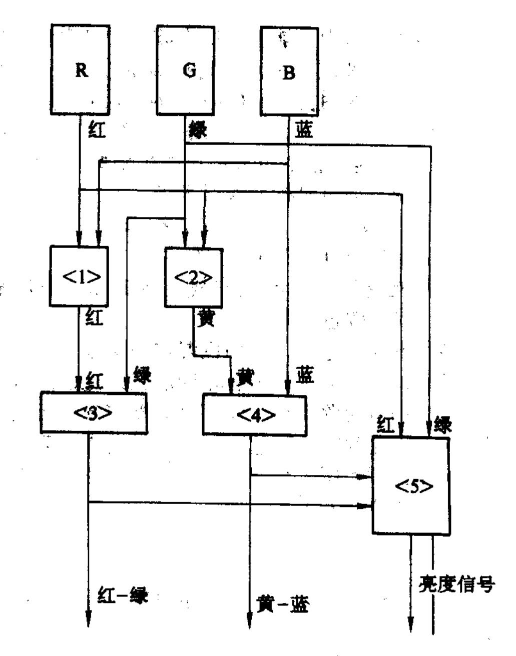


图 18.3-4　色（视）觉模型

由三基色相减可得到任何一种颜色，但一种颜色中至少要有一种基色对亮度有贡献。红绿蓝可组成一个色度学上的所谓 RGB 系统。在这个系统中，如果三种基色的量以同样比例增加一倍，则只表示发光强度增大一倍，而颜色不改



变。如任一颜色 C 的色单位用［C］表示为

$$[C]=r[R]+g[G]+b[B] \tag{18.3-1}$$

式中，［R］是红基色 R 的色单位；［G］是绿基色 G 的色单位；［B］是蓝基色 B 的色单位（一色单位白光由等量三基色组成：$[W]=1/3[R]+1/3[G]+1/3[B]$）。式（18.3-1）中

$$r+g+b=1 \tag{18.3-2}$$

式中，r、g、b 称为颜色 C 在 RGB 系统中的色坐标。

由式（18.3-2）中可看出，只要两个色坐标就可确定出一种颜色，即在一个平面上用直角坐标系统就可表示出各种由三基色组合出的光色，如图 18.3-5 所示，横坐标是 r 的值，纵坐标是 g 的值。在［R］［G］［B］直角三角形中任一点都可代表三基色组合出的一种光色。E 点代表白光，坐标为（1/3，1/3）。

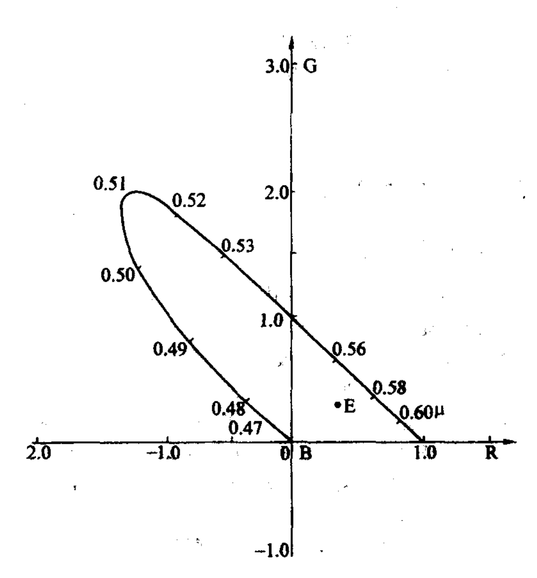


图 18.3-5 光谱色曲线图

但是，直角坐标系中不能包含所有波长的光谱色，如图中直角三角形之外的曲线上的点，这些点的横坐标（r）都是负值。因此，国际照明协会（Commission Internationale de I'Eclairage，CIE）决定采用一个新的三基色系统 XYZ。该系统中，色坐标 x、y 都是正值。RGB 系统的色坐标与 XYZ 系统的色坐标可以变换。通过坐标变换可求得 x、y 值

$$x=X/(X+Y+Z),y=Y/(X+Y+Z),z=1-x-y$$

式中，x、y 就是通常所用的 CIE 色坐标。

图 18.3-6 是光谱三色刺激值曲线，图 18.3-7 是最常见的 CIE 色度图（或称颜色图）。

在表示各种发光颜色时，常用色温这一参数。色温是指绝对黑体与辐射体在可见区域具有相同形状的光谱能量分布时的温度。但有许多光源，与黑体辐射的光谱分布相差较远而颜色却相同。因此常结合颜色图定义光源色温。表 18.3-2 给出了绝对黑体在颜色图上色坐标（x，y）。表 18.3-3 给出了各种光源的色温值（T_C）。

5.2 显色指数

不同光源照在同一物体上后，由于光谱分布不一样，物体呈现的颜色就有差异。如日光色的荧光灯，光谱分布与太阳光近似，在这种荧光灯下观察物体，其颜色与太阳光下观察结果相近；而在白炽灯光下观察同一物体时，其颜色就有差异，再在低压钠灯光下观察，物体的颜色差异更大。这是光源显色性差异引起的。显色指数就是反映一种光源显色程度的参数。一光源显色指数 R_i 可由下式算得

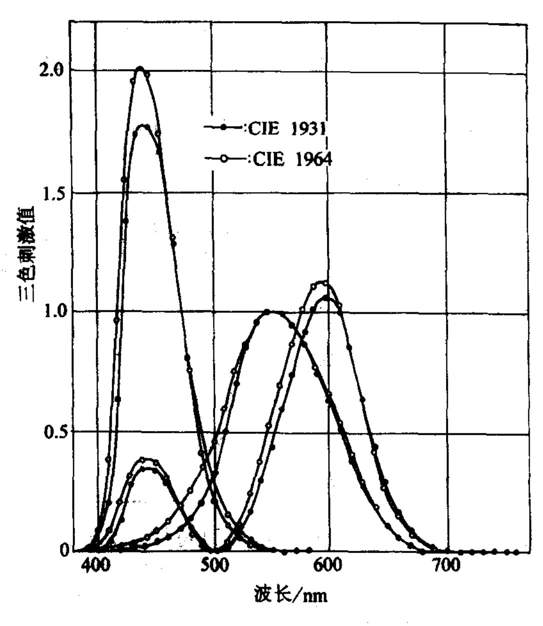


图 18.3-6 光谱三色刺激值曲线
•—CIE 1931 年标准色度观测值；
∘—CIE 1964 年补充的标准色度观测值

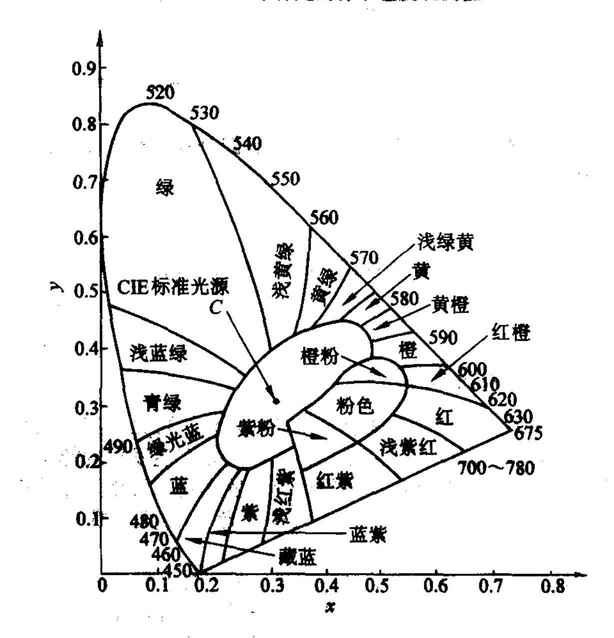


图 18.3-7 CIE 色度图

表 18.3-2 绝对黑体的色坐标

T/K	x	y
500	0.721	0.297
1 000	0.652	0.345
1 500	0.586	0.393
1 800	0.549	0.408
2 000	0.526	0.413
2 300	0.495	0.415
5 000	0.345	0.351
6 000	0.322	0.331
7 000	0.306	0.316
10，000	0.280	0.288
24，000	0.250	0.253
∞	0.240	0.234

表 18.3-3　某些光源的色温

光　　源	色温/K
蓝天	15 000 ~ 20 000
云天	6 500
荧光灯	
日光灯	6 500
冷（白）光灯	4 200
卤素白炽灯	3 000
普通白炽灯	2 800
高压钠灯	2 000
烛（焰）光	2 000

$$R_i = 100 - 4.6\Delta E_i$$

式中，ΔE_i 为颜色试样在标准光源与待测光源分别照射下，其颜色在颜色图上算出的色差值。R_i 值越大样品显色性越好。$R_i = 100$（即 $\Delta E_i = 0$），表明待测光源与标准光源对颜色试样的显色性相同。

6　激发光谱

为了改进原有发光材料性能或为了探找新的发光材料体系，发光材料的基础研究需要更多信息，因此除了表征实用荧光体所必需的一些性能外，考察激发光谱（或反射光谱）、荧光寿命以及基质晶体结构等也是必要的。

激发光谱是荧光体固定发射波长下检测发射强度随激发波长变化关系的图谱。表征出对发光起作用的激发光波长范围及最合适的激发波长。激发光谱横坐标表示激发光波长，常以 nm（或波数/cm^{-1}）表示，纵坐标表示强度，常以任意单位的相对强度表示。

一般地，灯用三基色发光材料用于低压汞灯时，谱带最佳激发波长位于 254 nm，用于高压汞灯时，最佳激发波长位于 365 nm（或 254 nm，或 313 nm），汞蒸气发射特性是由其蒸气压强决定的。图 18.3-8 示出的是超高压汞灯发射光谱，从中可看出高压汞灯用荧光粉激发波长的选择范围。图 18.3-9 示出的是低压汞灯和高压汞灯的发射光谱。

在基础研究中，特征激发波长的选定是必要的，但首先要确定监测材料的发射波长，即确定发射波长。确定发射波长（监测波长）的选定方法：通常以汞灯发射波长 254 nm

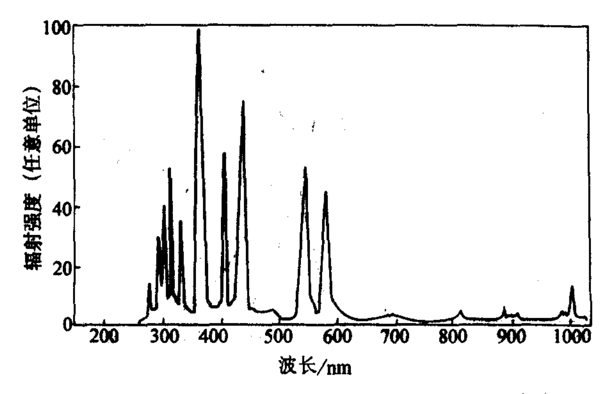


图 18.3-8　超高压汞灯发射光谱

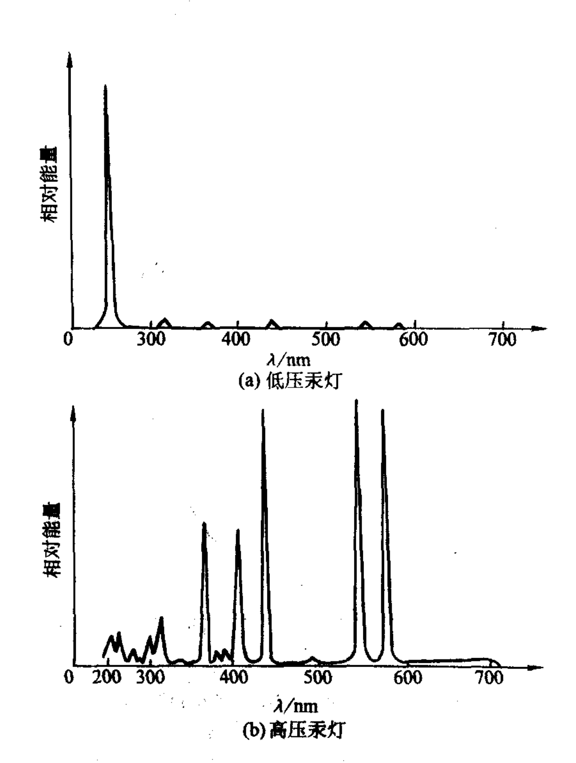


图 18.3-9　汞灯相对光谱能量分布

为激发波长做发射光谱的扫描，以其最强发射谱峰作为检测波长，做激发光谱图的扫描，从图中选出最强激发峰，确定为特征激发波长。最后以特征激发波长激发才能得到荧光体的真实发射光谱。

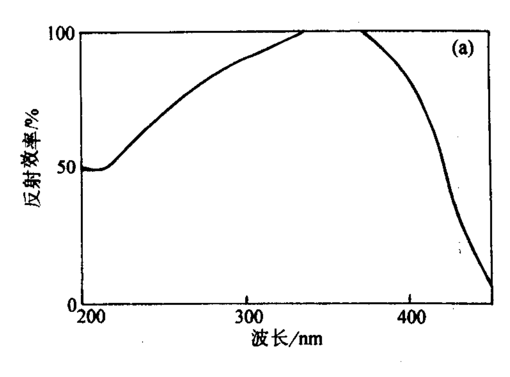
7　反射光谱及吸收光谱

大多数荧光体都是粉体材料，是由微小晶粒构成的多晶体，对入射光产生漫反射，因此难以测定吸收光谱，只能通过材料的漫反射光谱来估计它们对光的吸收。

反射光谱是反射率随波长改变而产生的变化的谱图（反射率是指反射光的总量和入射光总量之比）。反射光谱给出近于样品表面的光吸收强度与波长的依赖关系。测量时常采用一种反射率一定的物质（如 MgO 粉末）的反射光谱作为基准加以校正。

反射光谱与吸收光谱是两种不同概念的图谱，反射光谱图不是吸收光谱图的机械倒置视图。两者之间有关联又有区别，只能说材料对某个波长的吸收强，反射率就低；吸收弱，反射率就高。吸收与反射两者间存在有复杂定量关系。

吸收光谱是荧光体吸收的能量与辐照光的波长之间依赖关系的图谱，是以样品整体的光吸收强度对入射光波长作图得到的。由吸收光谱可确定材料的能带和材料内部的杂质能级，不仅可以获得与光发射跃迁有关的能级，而且也可以知道与光发射跃迁无关的能级。材料吸收光谱主要取决于基质，当然所有掺杂剂也会产生吸收光谱，对于不透明的粉体发光材料来说，常以反射光谱定性地来分析吸收特性，但无法确定哪些吸收对发光有贡献，而只能用激发光谱来判定对发光起作用的波长或能量。图 18.3-10 是荧光体（Ba，Ca，Mg)$_{10}$（PO_4)$_6$$Cl_2$: Eu^{2+} 的反射光谱和激发光谱。从中看出，240 ~ 340 nm 反射率最低（具有最大吸收），但最强激发中心却位于 365 nm。用 365 nm 激发，其发射光谱如图 18.3-11 所示，最强发射带峰位于 483 nm。



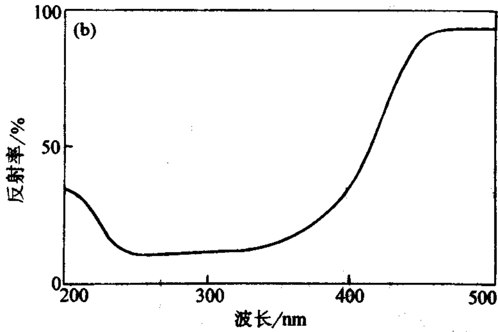


图 18.3-10　(Ba，Ca，Mg)$_{10}$(PO$_4$)$_6$Cl$_2$:Eu^{2+} 的（a）激发光谱；（b）反射光谱

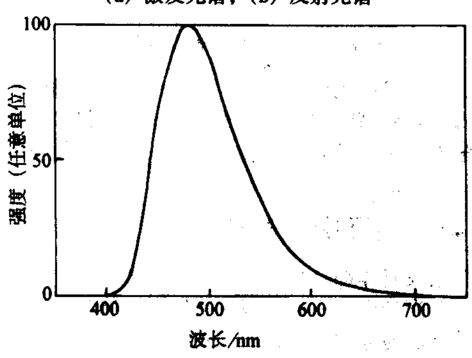


图 18.3-11　(Ba，Ca，Mg)$_{10}$(PO$_4$)$_6$Cl$_2$:Eu^{2+} 的发射光谱

8　基质化合物的组成与结构

基质化合物的组成与结构，是构成发光材料的首要条件。如前所述，荧光体多数是多晶粉末，而且都是具有规定的某种缺陷的晶体。缺陷的性质与材料的发光性能密切相关，因此在研究荧光体基质特性时，除了考察晶体结构外，主要研究缺陷对发光的影响。

发光光谱的光谱结构（劈裂、形状等）、最强的谱峰或谱带及其移动，主要决定于基质化合物组成和结构，尤其对于其 d 电子裸露在电子构型外层的激活剂离子、呈带状发射的荧光体，这一特征更显著。例如，Eu^{2+} 在 BaF$_2$ 中呈带状发射，而在同为立方结构的 BaCl$_2$ 中，发射光谱是由线状发射和带状发射构成的；即使基质化合物组成完全相同，但由于不同构型，晶体结构不一样，发射光谱结构也有明显差异，如 Eu^{2+} 在 α-KLu$_3$F$_{10}$（立方）中呈现线状发射，在 γ-KLu$_3$F$_{10}$（正交）中呈带状发射，而在 β-KLu$_3$F$_{10}$（六方）中则线发射和带发射共存。同样，Eu^{2+} 在 KMgF$_3$ 中呈线状发射（360 nm 附近），在 KCaF$_3$ 中呈宽带发射（最强发射带峰位于 420 nm），这是由于两种基质虽然同属于立方钙钛矿结构，但 Eu^{2+} 对阳离子取代格位不同而造成的。

基质的化学组成改变使发射波长有规律移动，是研究激活离子发光行为、改善材料性能令人十分关注的特性。例如在 Sr$_{1-x}$Ba$_x$Al$_{12}$O$_{19}$ 中，Eu^{2+} 的发射波长随 x 增大逐渐向长波移动，在 Sr$_{1-x}$Ba$_x$Al$_2$O$_4$ 中，却随 x 增大发射波长向短波移动；又如在 M$_3$SiO$_5$、MAl$_{12}$O$_{19}$ 及 MAl$_2$O$_4$（M = Ca，Sr，Ba）中，Eu^{2+} 离子的最强发射带峰随碱土金属离子半径增大而向长波移动，在 M$_3$MgSiO$_5$、MBPO$_5$（M = Ca，Sr，Ba）中，随碱土金属离子半径增大，发射波长向短波方向移动（见图 18.3-12）。在 AMPO$_4$（A = Li，Na，K；M = Ca，Sr，Ba）中，当 M = Sr 或 Ba 时，Eu^{2+} 的发射波长随碱金属离子半径增大向短波移动，当 M = Ca 时，不存在这种规律性（见图 18.3-13）。

具有纳米相基质的发光材料，其属性往往呈现出一些与体相材基质异样的特性。纳米结构材料的光学性质出现的这些与常规晶态不同的新特性，主要源于小尺寸颗粒、占庞大体积百分数的界面，以及界面原子排列和键的组态较大无规则性。纳米固体中纳米颗粒小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应以及大量缺陷的存在，从而导致其光吸收呈现粗晶材

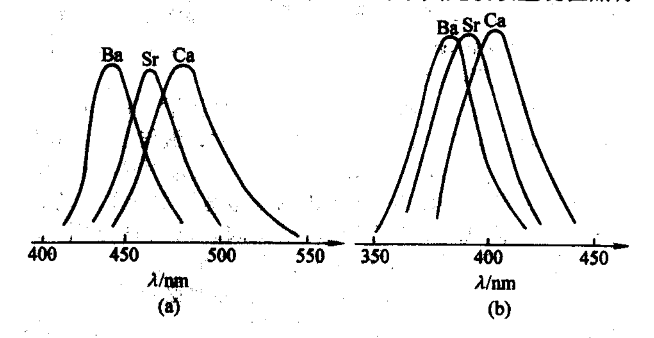
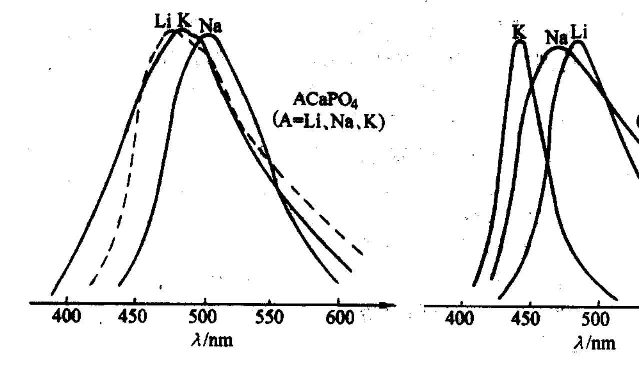


图 18.3-12　Eu^{2+} 在 M$_3$MgSi$_2$O$_5$（a）和 MBPO$_5$（b）中的荧光光谱



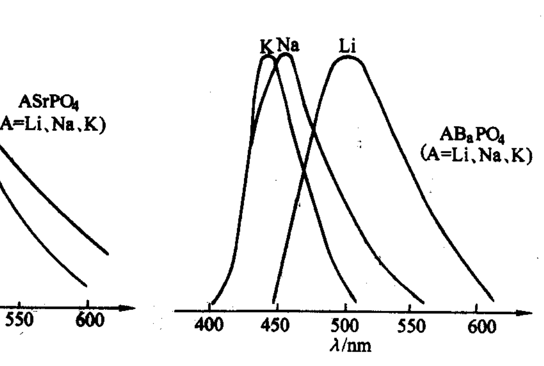


图 18.3-13　Eu^{2+} 在 AMPO$_4$ 中的荧光光谱
（A = Li，Na，K；M = Ca，Sr，Ba）

料不具备的特性。纳米荧光体体系归属于纳米粉体，常因量子尺寸效应导致光吸收带蓝移，例如在 $KMgF_3:Eu^{2+}$ 纳米晶中，Eu^{2+} 的激发峰由常规单晶体的 320 nm 蓝移到 250 nm（见图 18.3-14）。实验发现，Er^{3+} 掺杂的纳米 BaF_2，其 1.55 μm 红外发射光谱的谱带有效半高宽明显加宽（图 18.3-15）。这些研究结果对材料应用具有特殊意义。

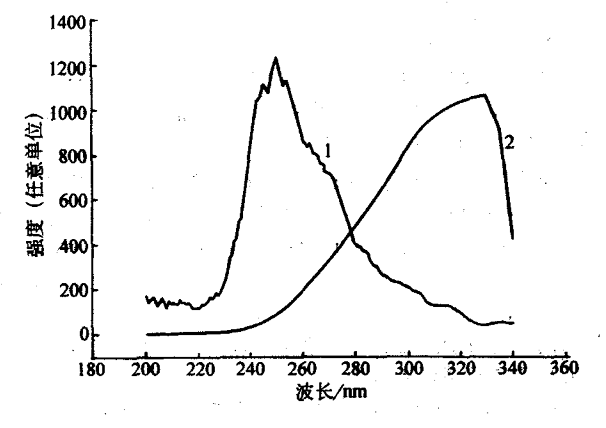


图 18.3-14　$KMgF_3:Eu^{2+}$ 的激发光谱

1—纳米；2—单晶

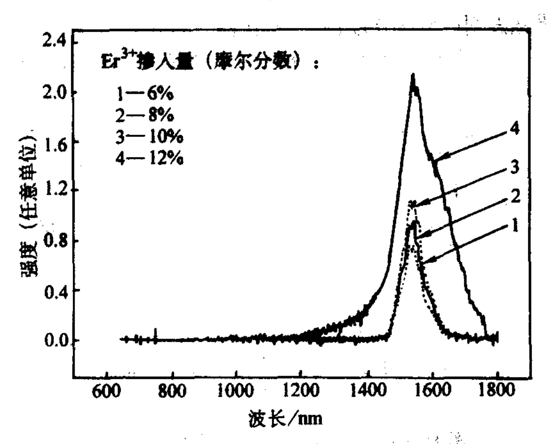


图 18.3-15　纳米 BaF_2:Er 的红外发射光谱

关于纳米结构发光材料发光机理的研究，正处于活跃时期，许多方面问题正在探讨中。但清楚的事实是，这类材料发光与基质结构的关联因素是复杂的，因为所谓"纳米结构"就其概念本身而言，已不完全是一种单纯的尺寸与结构的含意，而是"以纳米尺度的物质单元为基础，按一定规律构筑或营造的一种新体系"（包括一维、二维、三维体系）。所以对纳米发光体系基质的表征，必须考虑到各种因素，选择具有综合功能的表征手段或各种手段综合利用。

9　发光材料其他一些重要性能表征

一种发光材料要达到实用水平，必须对许多特性作出表征和改善，除发射强度、发光亮度、发光颜色、发光效率等之外，对发光材料的化学与物理稳定性、性能重现性、原料易得程度，甚至环保、价格等都需作出评价。例如荧光体的化学与物理稳定性是涉及能否实际应用的关键，其中抗辐照能力及耐热性是最令人关注的问题，特别是所谓"温度猝灭"是被研究得较多的课题。以光致发光材料为例，尤其对高压汞灯用发光材料，猝灭温度（T_c）是一个重要技术指标。既需要它在紫外光长时间辐照下能保持稳定，又需要在 300～400℃温度下保持较高发光效率。因此在新发光材料探找、体系设计与研究中，必须考虑基质组成及化学因素同猝灭温度的相关性。表 18.3-4 给出了发射的猝灭温度与基质阳离子电荷和半径之间的相关性。表中 Δr 是基态与激发态之间平衡距离差。阴离子被激发时，$\Delta r>0$（正值）；阳离子被激发时，$\Delta r<0$（负值）。

表 18.3-4　猝灭温度（T_q）与基质晶格阳离子半径（r）、电荷之间关系

阳离子半径与电荷	$\Delta r<0$（如 Tl^+，Eu^{2+}，Eu^{3+}）	$\Delta r>0$（如 Eu^{3+}，VO_4^{3+}）
激活离子＞基质晶格离子	T_q 低	T_q 高
激活离子＞基质晶格离子	T_q 高	T_q 低
阳离子半径小而电荷高的基质晶格	T_q 高	T_q 高
阳离子半径大而电荷低的基质晶格	T_q 低	T_q 低

$MBPO_5:Eu^{2+}$（M = Ca，Sr，Ba）猝灭温度示于图 18.3-16。由图看出，随碱土金属离子半径缩小，猝灭温度降低。

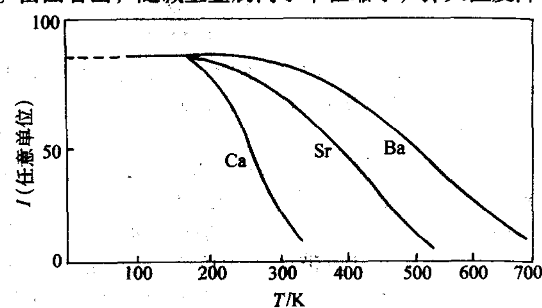


图 18.3-16　$MBPO_5:Eu^{2+}$ 发射强度（I）与温度（T）的关系（M = Ca，Sr，Ba）

编写：石春山（中国科学院长春应用化学研究所）

第4章 主要发光材料及其应用

1 无机发光材料

1.1 基质

1.1.1 含氧酸盐

(1) 硼酸盐

(Y, Gd) $BO_3:Eu^{3+}$。真空紫外 147 nm 激发，发射峰值位于 611 nm。等离子体平板显示选用的红光发射荧光体。

$Cd_2B_2O_5:Mn^{2+}$。253.7 nm 激发下发射带最强的波长峰值位于 610 nm，用于彩色荧光灯，但因维持性能差，Cd 有毒性，已停止使用。

(Gd, La) $B_3O_6:Bi^{3+}$。最强发射峰位于 311 nm。属特殊应用荧光体，如用于皮肤病（癣）治疗。

$SrB_4O_7:Eu$。最强发射峰位于 370 nm，用于黑光灯。制备方法：$SrCO_3$、H_3BO_3、Eu_2O_3 溶于硝酸，加热到 90℃，缓慢加入 NH_4OH，得到 $SrB_6O_{10}\cdot 5H_2O$。将其与 SrF_2 混匀，400℃预烧几小时，研磨后，于 900～1 000℃，弱还原气氛中灼烧几小时。

$GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+}$，Mn^{2+}。253.7 nm 激发下，发射带最强波长峰值位于 620 nm，用于高显色荧光灯。合成原料为 Gd_2O_3、H_3BO_3、CeO_2、$MnCO_3$，600℃预烧 1 h。研磨后还原气氛中 1 100℃灼烧，洗去产物中残留的 H_3BO_3。

$GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+}$，Tb^{3+}。253.7 nm 激发下，发射峰位于 542 nm。用于三基色荧光灯和高显色荧光灯。合成：原料为 Gd_2O_3、$MgCO_3$、CeO_2、Tb_4O_7、H_3BO_3。600℃预烧 1 h，还原气氛中 980℃灼烧 2 h。洗去残留的 H_3BO_3。

$SrB_6O_{10}:Pb$。253.7 nm 激发下发射峰位于 313 nm，半高宽 26 nm。用于保健灯、皮肤病治疗，用于光催化。高温固相合成：原料 $SrCO_3$，H_3BO_3，$PbCO_3$，900℃灼烧。

(2) 铝酸盐

铝酸盐为基质的稀土离子激活荧光体，最大优越性在于高效率和良好的稳定性。广泛用作荧光灯粉。

$BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$。与六方 β-Al_2O_3 结构相似，六角晶系。253.7 nm 激发下发射带最强波长位于 451 nm。半高宽 56 nm。用作灯用三基色荧光粉的蓝色组分。荧光体抗紫外辐射性能好。具有良好的维持特性，故被用于高负载荧光灯中。合成方法：原料为 $BaCO_3$，$Mg_4(CO)_3OH\cdot 3H_2O$ 及 Eu_2O_3，AlF_3 和 $BaCl_2$ 为助熔剂。高温固相法，合成温度近 1 200℃，2% H_2－N_2 气流中灼烧几个小时，冷却至室温，研磨产物后在同样温度下第二次灼烧。这次灼烧过程中保持着流动湿气。Eu^{2+} 浓度为每 2 mol MgO 中 0.1～0.2 mol。

Eu^{2+} 与 Mn^{2+} 共激活的 $BaMg_2Al_{16}O_{27}$ 荧光体。253.7 nm 激发下发射带的峰值位于 520 nm。主要用于高压汞灯和氙灯。制备方法除增加了原料 $MnCO_3$ 外，其余同 $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$。

$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$。253.7 nm 激发下，发射带最强中心位于 450 nm，半高宽 50 nm。主要用于三基色荧光粉的蓝色组成。为了改善维持性能，通常采用均匀沉淀法，用 Y_2O_3 或 Al_2O_3 作包覆材料，将荧光体包覆。合成方法：原料为 $BaCO_3$，MgO，Al_2O_3，Eu_2O_3 和少许硼酸，空气中 1 350～1 400℃ 灼烧。冷却粉碎后再于 1 250～1 300℃，5% H_2－N_2 气流中灼烧几小时。可加入 NH_4F 或 LiB_4O_7 作助熔剂。

$BaMgAl_{14}O_{25}:Eu^{2+}$。真空紫外激发下发射带峰值为 454 nm。用于稀有气体放电灯。

$Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$。正交晶系，发射带峰值位于 490 nm。用于高显色荧光灯粉蓝组分。合成方法：原料为 $SrCO_3$、α-Al_2O_3 和 Eu_2O_3，助熔剂为硼酸盐，在 2% H_2－N_2 气流中和约 1 200℃灼烧几小时，冷却研磨后，1 300℃再次于湿气 H_2/N_2 气流中灼烧几小时，该荧光体制备中，必须严格控制条件，因为存在有 SrO-Al_2O_7 体系其他荧光体生成，如：$SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ ($\lambda_{em}=520$ nm) 和 $SrAl_{12}O_{19}:Eu^{2+}$ ($\lambda_{em}=400$ nm)。

(Ce, Tb) $MgAl_{11}O_{19}$。六方晶系，Tb^{3+} 特征发射峰位于 545 nm。Ce^{3+} 为 Tb^{3+} 发射的敏化剂。荧光体主要用于三基色灯粉的绿色发射组分，高强度紫外辐射下，维持性能好，有可能用于高负载荧光灯中。

$CeAl_{11}O_{19}$。253.7 nm 激发下发射带为 300～600 nm，最强发射峰在 450 nm，半高宽为 110 nm。

$LiAlO_2:Fe^{3+}$。具有几种晶体结构，253.7 nm 激发下发射带最强发射峰约为 735 nm。属于 Fe^{3+} 的 d→d 跃迁。荧光光谱示于图 18.4-1。用于调节植物生长及农产品光辐照选择用荧光灯。

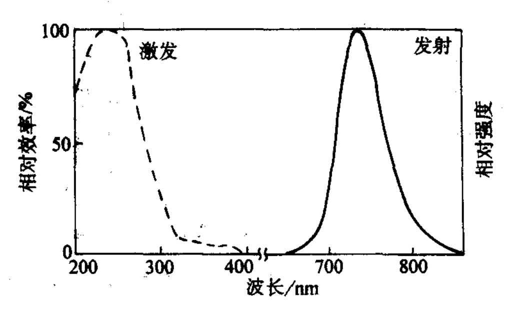


图 18.4-1 $LiAlO_2:Fe^{3+}$ 的激发与发射光谱

制备方法：

①将原料 Li_2CO_3、Al_2O_3、$Fe(NO_3)_3$ 及助熔剂 NH_4F，在有机溶剂中混匀，烘干后于 1 450℃灼烧 1 h。Fe^{3+} 激活的类似荧光体尚有几种，发射波长也有改变。如：

$LiAl_5O_8:Fe$ $\lambda_{em}=682$ nm　$Li(Al,Ga)O_2:Fe$ $\lambda_{em}=750$ nm

$LiAlO_2:Fe$ $\lambda_{em}=670$ nm　$Li(Al,Ga)O_2:Fe$ $\lambda_{em}=740$ nm

② 用湿法将原料 $Al(OH)_3$，Li_2CO_3 和 $Fe(NO_3)_3$ 混合，烘干，置于加盖坩埚中逐渐升温至 900℃，预烧成粉，再在 1 250℃下烧几小时，研磨后同样条件下再次灼烧。Fe^{3+} 含量约为 1%（摩尔分数）。

(3) 镓酸盐

$MgGa_2O_4:Mn^{2+}$。253.7 nm 激发下发射带最强发射位于 503 nm。随 Mn^{2+} 浓度增大，发射峰向长波移动。荧光体的维持特性和温度特性好，用于彩色荧光灯，用于静电复印机。制备方法：原料为 Ga_2O_3、$MgCO_3$、$MnCO_3$ 混匀后于1 400℃灼烧 10 h，研磨后，1 200℃弱还原气氛中灼烧几小时。

(4) 硅酸盐

硅酸盐为基质的荧光体，以激活离子划分，主要有 Eu^{2+} 激活、Mn^{2+} 激活和 Pb^{2+} 激活的几类体系，此外还有 Sn^{2+} 激活的正硅酸钙等。

$M_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ (M：Ca，Sr，Ba)，正交晶系。当 M＝Ca 时，$\lambda_{em}=475$ nm；M＝Sr 时，$\lambda_{em}=460$ nm；M＝Ba 时，



$\lambda_{em}=440$ nm，即随着 M^{2+} 离子半径增大，Eu^{2+} 的发射最强中心向短波移动。其中 $Ba_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ 的激发波长从 200 nm 可以延伸到 460 nm。因此，蓝光也可用来激发荧光体。这种荧光体被用于光色校正。如果 Eu^{2+} 与 Mn^{2+} 共激活，荧光体还被用于植物生长光照灯中。制备：原料为 $BaCO_3$、$MgCO_3$ 和高纯 SiO_2，物质的量比为3:1:2，激活离子 Eu^{2+} 的浓度为 0.01 mol；1 100～1 300℃，5%H_2-N_2 气氛中灼烧 3 h。

$(Ba_2Mg)Si_2O_7:Eu^{2+}$。发射波长 400 nm，用于重氮复印机灯和光化学反应灯。合成方法同 $M_3MgSi_2O_8:Eu$。

(Sr，Ba) $Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}$。当 Sr 含量高达 40%时，该体系形成固溶体。$SrAl_2Si_2O_8$ 三斜对称，$BaAl_2Si_2O_8$ 单斜对称，均具有长石结构。

$Sr_{0.6}Ba_{0.4}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}$ 用于重氮复印机灯。合成：原料为 $SrCO_3$、$BaCO_3$、α-Al_2O_3 和 Eu_2O_3，量比为 0.6:0.4:2:0.01。混合后加入 10%（质量分数）NH_4Cl，1 150～1 400℃，5%H_2-N_2 弱还原气氛中灼烧 2 h。同类的发光粉还有 $CaAl_2Si_2O_8:Eu^{2+}$，(Ba，Mg) $Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}$。

(Ba，Ca，Mg) $Si_2O_5:Eu^{2+}$。发射波长 470～505 nm，用于高显色荧光灯和 X 射线增感屏。合成方法：原料 $BaCO_3$、$CaCO_3$、MgO、Eu_2O_3 和 SiO_2，还原气氛下，1 250℃灼烧而成。

$BaZrSi_3O_9:Eu^{2+}$。六方晶系。最大发射位于 475 nm，用作荧光灯蓝色。合成：原料 $BaCO_3$、ZrO_2、SiO_2 和 Eu_2O_3，1 100～1 350℃灼烧 2 次（每次 2～4 h），Eu^{3+} 浓度 0.05～0.15 mol。

$Y_2SiO_5:Ce^{3+}$，Tb^{3+}。单斜晶系，主峰发射波长 543 nm。Ce^{3+} 为 Tb^{3+} 的敏化剂。荧光体温度效应强烈受 Ce^{3+} 浓度影响，用作高压汞灯的彩色校正。合成：原料 Y_2O_3、超细 SiO_2 及 Tb_4O_7 和 CeO_2，1 100～1 400℃，弱还原气氛中灼烧若干小时。用 KF 作助熔剂。

$Mg_2SiO_4:Tb^{3+}$，Li^+。六方晶系。主峰发射位于 550 nm。工作温度 200℃，用于荧光灯三基色粉的蓝光发射组分。合成：原料 $MgCO_3$、Li_2CO_3、SiO_2、Tb_4O_7 混合，N_2+H_2 气氛中，1 300℃灼烧 3 h。

$CdSiO_3$:RE（RE：稀土离子），是可以产生各种光色发射的长余辉荧光体。

$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$。六方晶系。紫外光激发下，发射波长位于 525 nm。图 18.4-2 示出荧光体的激发与发射光谱，用于荧光灯。

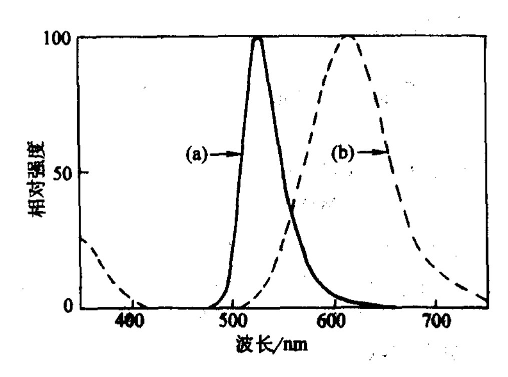


图 18.4-2 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ (a) 和 $CaSiO_3:Pb^{2+}$，Mn^{2+} (b) 的发射光谱

这一荧光体有许多优越性，如量子效率高，使用上光谱匹配性好等。但由于其稳定性差，已逐渐被其他荧光体替代。用 Be 部分取代 Zn，形成 $(Zn, Be)_2SiO_4:Mn^{2+}$ 荧光体，发射带最强中心位置随 Be 含量增加逐渐红移，发光颜色可由蓝色逐渐变成黄橙色，峰值波长位于 610 nm。可用作彩色电视荧光粉。与 ZnS:Ag 混用形成白色发射荧光粉，用作黑白投影电视荧光粉。高温固相法制备：原料为 ZnO、SiO_2、$MnCO_3$，1 200℃，空气中灼烧若干小时。粉碎后再次在 1 200～1 300℃中灼烧几小时。$(Zn, Be)_2SiO_4:Mn^{2+}$，原料增加 BeO，1 060℃和 960℃分别灼烧而成。由于 Be 的毒性，致使这种三方结构荧光体被卤磷酸钙所取代。

$CaSiO_3:Mn^{2+}$，Pb^{2+}。低温为 β 型，高温为 α 型。β 型为三斜晶系。1 150℃灼烧得 α 型 $CaSiO_3$，但是 Pb^{2+} 和 Mn^{2+} 共掺后，在 1 200℃下灼烧得到 β 型 $CaSiO_3:Mn^{2+}$，Pb^{2+}。因为形成 $CaSiO_3$ 和 $MnSiO_3$ 固溶体时，$\alpha\rightarrow\beta$ 型转变温度增高，紫外光（253.7 nm）激发下发出橙红色光，其中 Pb^{2+} 发射最强中心位于 330 nm，Mn^{2+} 发射最强中心位于 610 nm。高温固相法合成：原料为 SiO_2，$CaCO_3$，PbO 和 $MnCO_3$。1 200℃空气中灼烧 2 h，产物粉碎后同样温度下水蒸气中再次灼烧若干小时。

$(Sr, Ba, Mg)_3Si_2O_7$：Pb^{2+}。单相的 $Sr_2MgSi_2O_7$ 和单相 $Ba_2MgSi_2O_7$ 都为四面体对称，分别掺入 Pb^{2+} 后，前者发射最强发射带峰位于 325 nm，后者位于 330 nm 处。用于光化学荧光灯和昆虫诱捕灯。合成方法：原料为碱土金属碳酸盐、SiO_2，摩尔分数取料，以水调浆状，加入 3% $Pb(NO_3)_2$ 溶液。烘干，研磨后于近 1 050℃空气中灼烧若干小时。

$(Sr, Zn)_2MgSi_2O_7:Pb^{2+}$。最强发射带峰位于 365 nm，半高宽 70 nm，用于晒图。由于稳定性差，故灯的维持性能低，由于半高宽大，破坏了 UV-A（300～400 nm）与 UV-B（280～320 nm）之间的比例平衡，导致位于 400 nm 的发射强度增强，而使晒革效果降低。

$BaSi_2O_5:Pb^{2+}$。正交晶系，硅钡石结构。253.7 nm 激发下发射最强中心位于 350 nm。用于黑光灯。制备方法：原料为 SiO_2 和 $BaCO_3$，Pb^{2+} 以 $Pb(NO_3)_2$ 溶液形式加入，1 100～1 250℃空气中灼烧若干小时。

$CaSiO_3:Sn^{2+}$。253.7 nm 激发下发射波长峰值为 455 nm，合成：原料为 $CaCO_3$，H_2SiO_3，水调成浆，110～120℃烘干，1 150～1 200℃，5%H_2-N_2 气流中灼烧。生成 β-$CaSiO_3$:Sn，超过 1 200℃生成 α-$CaSiO_3$:Sn，最强发射中心向长波移动。

(5) 锗酸盐

目前，锗酸盐为基质的荧光体主要有两类：一类是锗酸铋及相关体系；一类是氧化铋与氧化镁、氟化镁形成的盐类，这类荧光体，常因其光谱能量分布特性而具有某些特定应用。

$Bi_4Ge_3O_{12}$。通称 BGO 晶体，立方晶系，属自激活发光材料。图 18.4-3 示出了该荧光体的发射与激发光谱。从图中可以看出，最强发射中心位于 480 nm，这是一个有意义的

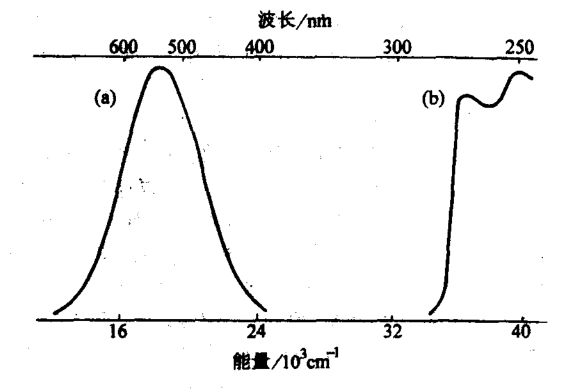


图 18.4-3 $Bi_4Ge_3O_{12}$ 的发射光谱 (a) 与激发光谱 (b)

材料，被用于热量计和X射线计算断层扫描（CT），寿命短，余辉短，密度高；是良好的闪烁体。由于发射的斯托克位移大，因此室温下易产生猝灭，应用受到限制，具有相似发光性能的荧光体 $Bi_2Ge_3O_9$，斯托克位移比BGO更大（$Bi_2Ge_3O_9$:20 000 cm^{-1}，BGO，17 500 cm^{-1}）。

$Mg_4GeO_{5.5}F:Mn^{4+}$（即3.5MgO，0.5MgF_2，$GeO_2:Mn^{4+}$）。这是一类有特殊应用的复合体发光材料，λ_{exc} = 280 nm、420 nm，λ_{em} = 655 nm。除用于高压汞灯外，主要用来作为一些特种灯用荧光灯粉，如光复印机、广告牌照明灯、外科手术用灯以及皮肤病治疗灯等。

$(Y_2O_3,YF_3)\cdot GeO_2:Eu^{3+}$。365 nm紫外光激发下，发射峰值位于619 nm，最高工作温度可达350℃，用于高压汞灯。合成方法：湿法制得 Y_2O_3:Eu，加入 YF_3 和 GeO_2，混匀，空气中1 000～1 200℃灼烧2～4 h。同类荧光体有（$La_2O_3\cdot LaF_3$）$\cdot GeO_2:Eu^{3+}$。

（6）磷酸盐

以各类磷酸盐为基质的荧光体，被广泛用于各种类型荧光灯，合成方便，稳定性好，磷酸盐荧光体和铝酸盐荧光体一样，具有开发潜力。

$Sr_2P_2O_7:Sn^{2+}$。高温 α 相，低温处理为 β 相。实用荧光体为 β 相，斜方晶系。253.7 nm激发下发射峰位于464 nm。半高宽107 nm，被用于彩色荧光灯。制备方法：原料为 $SrHPO_4$、$(NH_4)_2HPO_4$ 以及SnO，混匀，弱还原气氛中1 150℃灼烧1～2 h，Sn含量1%～2%（摩尔分数）。

（Ca，Sr）$_2P_2O_7:Sn^{2+}$，Mn^{2+}。斜方晶系，253.7 nm激发下发射峰值位于575 nm，用于彩色荧光灯。合成方法：原料 $CaHPO_4$、$(NH_4)_2HPO_4$、$SrHPO_4$、SnO、$MnCO_3$，混匀，0.5H_2－N_2 气流中625℃预烧30 min，后在 N_2 气流中1 200℃灼烧1 h。室温出料。

（Sr，Mg）$_3$（PO_4）$_2:Sn^{2+}$。1 305℃以下与 β-Ca_3（PO_4）$_2$ 结构相似，仅这种 β 型荧光体具有荧光特性。253.7 nm激发下发射带最强中心位于630 nm。用作高显色性荧光灯红色组分。由于365 nm激发效率高及荧光体良好的高温性能，故被用于颜色校正和高压汞灯。合成方法：原料为 $SrHPO_4$、$SrCO_3$、$3MgCO_3\cdot Mg(OH)_2\cdot 3H_2O$、SnO，1 000～1 200℃弱还原气氛中灼烧若干小时。

（Sr，Mg）$_3$（PO_4）$_2:Cu^+$。与（Sr，Mg）$_3$（PO_4）$_2:Sn^{2+}$ 同构，253.7 nm激发下呈窄带发射，最强中心位于480 nm。温度特性好，用于改进显色性汞灯。由于 Cu^+ 易被氧化，该荧光体已逐渐被稀土激活铝酸盐或硅酸盐取代。

（Ca，Zn）$_3$（PO_4）$_2:Tl^+$。实用荧光体发射波长位于310 nm，可用于太阳灯。合成原料为 $CaHPO_4$、$CaCO_3$、ZnO和 $TlNO_3$，900～1 000℃灼烧，Tl^+ 最佳浓度0.03～0.04 mol。

α-Sr_3（PO_4）$_2:Eu^{2+}$。253.7 nm激发下发射带峰位于405 nm，半高宽30 nm。用于光化反应的荧光灯中和重氮敏感纸系统的影印灯。合成用原料为 $SrHPO_4$、Eu_2O_3，在1 200～1 250℃和1%H_2－N_2 气流中灼烧若干小时，少许过量的Sr更好。Eu^{3+} 浓度约2%（摩尔分数）。

$Sr_2P_2O_7:Eu^{2+}$。253.7 nm激发下发射带峰位于421 nm，半高宽29 nm。用于光化反应和荧光灯及复印机用荧光灯，可用于治疗小儿痘疮病。合成原料为 $SrHPO_4$、Eu_2O_3 及 $(NH_4)_2HPO_4$，混匀，1 080℃，0.1H_2－N_2 气流中灼烧而成。

$Ca_2P_2O_7:Eu^{2+}$。253.7 nm激发下，α-$Ca_2P_2O_7:Eu^{2+}$ 发射带峰位于419 nm，半高宽30 nm。β-$Ca_2P_2O_7:Eu^{2+}$ 位于424 nm，半高宽为39 nm。合成在还原气氛中进行，严格控制温度：1 050℃生成 β 型，1 250℃生成 α 型。用作三基色灯蓝粉。

$LaPO_4:Ce^{3+}$，Tb^{3+}。单斜晶系，253.7 nm激发下发射峰值位于543 nm。用于三基色灯粉的绿光发射组分。合成原料为 La_2O_3、CeO_2、Tb_4O_7、$(NH_4)_2HPO_4$，1 150～1 200℃弱还原气流中灼烧若干小时。

$YPO_4:Ce^{3+}$，正交晶系，阴极射线激发下发射带峰位于330 nm。用作超短余辉阴极射线荧光粉。高温固相法合成时，原料为稀土氧化物和磷酸氢二铵。

（7）钒酸盐

$YVO_4:Eu^{3+}$，立方晶系。YVO_4 基质253.7 nm激发下发蓝光，掺 Eu^{3+} 发射峰值位于620 nm，最高工作温度330℃。在 $YVO_4:Eu^{3+}$ 中加入少许 Bi^{3+}，在约350 nm处出现 Bi^{3+} 吸收带，可增强 Eu^{3+} 365 nm激发下的发光亮度。荧光体用作高压汞灯、彩色电视或彩色显示管红粉，也用于投影管和三基色荧光灯。合成原料为 Y_2O_3、Eu_2O_3 和 V_2O_5（也可用 NH_4VO_3），混匀，1 100～1 150℃灼烧几小时。H_3BO_3 作助熔剂。

Y（P，V）$O_4:Eu^{3+}$。发光特性同 YVO_4:Eu，但温度特性提高，显色性明显改善，广泛用于荧光灯和高压汞灯。

$YVO_4:Dy^{3+}$。紫外线激发下，发射峰位于480 nm和570 nm。荧光体用于高效稀有气体放电灯。高温固相法合成：原料为 Y_2O_3、Dy_2O_3 和 V_2O_5，1 000～1 300℃灼烧。用水洗掉过剩的 V_2O_5。

（8）钨酸盐

钨酸盐发光特征是自激活。紫外光激发下产生的内禀发光，来源于钨酸根阴离子基团的电荷迁移态激发。

$CaWO_4$ 与 $CaWO_4:Pb^{2+}$。正方晶系，W^{6+} 位于四个 O^{2-} 包围的四面体中心形成 WO_4^{2-} 络阴离子，253.7 nm激发下 $CaWO_4$ 发射带最强中心位于415 nm，少量 Pb^{2+} 取代 Ca^{2+}，最强发射增强并向长波移动。图18.4-4示出了 $CaWO_4$，$CaWO_4:Pb^{2+}$ 发射光谱。Pb^{2+} 引入，发射波长移动是由于 WO_4^{2-} 四面体畸变引起的，荧光体寿命 10^{-7}～10^{-5} s。用于昆虫诱捕灯，蓝色荧光灯和霓虹灯。$CaWO_4$ 荧光体用于医学X射线摄影增感屏。

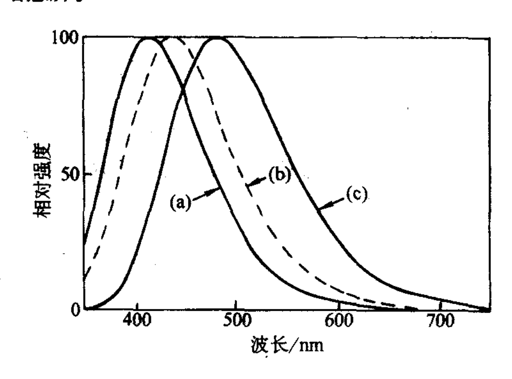


图18.4-4 $CaWO_4$（a），（Ca，Pb）WO_4（b）和 $MgWO_4$（c）的发射光谱

制备方法：WO_3 和 $CaCO_3$ 混匀（Ca可适当过量），约1 100℃，空气中灼烧几个小时。$CaWO_4:Pb^{2+}$ 制备时，在上述混合物中加入少量Pb（NO_3）$_2$，湿磨成粉，烘干，洗后于850℃、1 050℃各灼烧1.5 h，粉碎后再湿磨、烘干，烧结（800℃，1 h），产物用30%HCl洗去过剩CaO。

$CaWO_4:Eu^{2+}$。X射线、电子束、紫外线激发下，发射带最强中心位于420 nm。制得 $CaWO_4$，与 $EuCl_2$ 混匀，弱还原气氛下1 000℃灼烧2 h。也可以用 Na_2WO_4 和 $CaCl_2$ 溶液反应合成。

$MgWO_4$。发射带峰值波长位于480 nm，半高宽140 nm，



量子效率达96%，用于彩色荧光灯，也被用来作量子效率测量标准样品。制备方法：WO_3 与 $MgCO_3$ 按1:4混匀，1 000℃灼烧几小时（Mg可适当过量）。灼烧物粉碎后，在同样条件下再次灼烧。过量MgO用3%HCl洗掉。

$SrWO_4:Tb^{3+}$，Na^+。253.7 nm激发下，发射峰值545 nm，半高宽12 nm，量子效率76%。

(9) 卤磷酸盐

$3Ca_3(PO_4)_2\cdot Ca(F,Cl)_2:Sb^{3+}$，$Mn^{2+}$。这一荧光体被广泛用作白光、暖白和日光色灯粉，其发光特征是通过 Sb^{3+} 到 Mn^{2+} 的有效能量传递实现高效发光的。激活剂离子在点阵内占据 Ca^{2+} 位置。荧光体受激发时，Sb^{3+} 吸收激发能后将一部分能量以辐射形式放出，另一部分则转移到 Mn^{2+}，使 Mn^{2+} 产生辐射。因此这种共激活荧光体的发光总辐射能量取决于两种激活剂特性，并且随 Sb^{3+}/Mn^{2+} 比例的变化而变化。单掺 Sb^{3+} 的体系，在光谱的可见区只产生主峰约为480 nm的蓝光发射，再加入 Mn^{2+} 时，Sb^{3+} 的蓝带发射受到抑制，同时产生第二个 Mn^{2+} 的发射带，波长峰值位于580 nm；Mn^{2+} 含量增加，Mn^{2+} 带的发射强度随之增强，Sb^{3+} 发射带减弱。Mn^{2+} 带的位置除取决于 Mn^{2+} 的含量外，还与基质氟氯组分含量的比例有关，可在570～590 nm之间变化。因此在 Sb^{3+} 激活的卤磷酸钙中增加 Mn^{2+} 含量，就会增加橙黄色发射而蓝色辐射相应减弱。利用这一特性，只要改变 Mn^{2+} 的含量就可制备出一系列发光颜色从蓝色到黄色的荧光体，当 $Mn^{2+}:Sb^{3+}=1$ 时，Mn^{2+} 发射强度为 Sb^{3+} 发射的1.2倍；当 $Mn^{2+}:Sb^{3+}>3.3$ 时，Sb^{3+} 发射消失。用Sr取代Ca，Mn^{2+} 的发射峰移向短波长，大约位于约500 nm，加入Cd，则会使 Mn^{2+} 的发射又会向长波方向移动。卤磷酸盐荧光体发光颜色与强度随组分改变产生的可调性，给应用提供了极大方便。

卤磷酸钙荧光体，温度效应和发光衰退性有待深入研究和改善。当温度超过200℃，Sb^{3+} 发射带向短波移动，导致发光效率降低，限制了荧光体在高负载荧光灯中的应用。卤磷酸钙荧光体的初期衰退性是由于低压汞灯185 nm紫外线辐照产生的色心引起的。由于这种衰退性，灯的工作开始就会使亮度明显下降，甚至1 h后会降低8%～10%。因此灯中材料的光通维持性能必须改善。

制备方法：全湿法和干法。

全湿法——按化学组成配方，全部含阳离子成分的化合物溶于一种溶液，全部含阴离子的化合物溶于另一种溶液，调pH=8以上，共沉淀，沉淀物过滤，烘干后得半成品混合料，化学分析合格后灼烧。

干法——原料 $CaHPO_4$，$CaCO_3$，CaF_2，NH_4Cl，Sb_2O_3 和 $Mn_3(PO_4)_2$ 充分混匀，瓷坩埚中惰性气氛保护下1 100～1 200℃灼烧两次，第一次80 min，第二次40 min。产物用稀盐酸和去离子水洗涤，烘干。

为获取高质量卤磷酸盐荧光体，必须严格控制原料纯度，某些杂质含量每千克不得超过几毫克。必须严格控制晶形为完整片状或块状，颗粒大小和分布也十分重要。这些因素主要取决于所用原料 $CaHPO_4$ 的晶形和尺寸。

$3Ca_3(PO_4)_2\cdot Ca(F,Cl)_2:Sb^{3+}$，$Mn^{2+}$ 荧光体。磷灰石结构，属六方晶系，钙原子占据两个不同格位，Ca（Ⅰ）位的钙原子被6个氧原子包围，Ca（Ⅱ）位的钙原子与卤素原子连接。氟磷酸钙中Ca（Ⅱ）与氟原子处于同一晶面，氯磷酸钙中Ca（Ⅱ）与氯原子不能处于同一晶面。氟氯磷酸钙中Ca（Ⅱ）位置与氯磷酸钙相同。这种构型上的差异，导致了发光性质的不同。激活离子的取代格位问题依然有待深入研究，但 Sb^{3+} 和 Mn^{2+} 都占据钙的两种格位是可能的，实验发现，当 Mn^{2+} 均匀分布在晶体中时，Sb^{3+} 主要分布在晶体表面。

$3Sr_3(PO_4)_2\cdot SrF_2:Sb^{3+}$，$Mn^{2+}$ 荧光体。属六方晶系。紫外光（254 nm）激发下，Sb和Mn比例不同，发光颜色随之改变。主要用于普通荧光灯。合成方法同卤磷酸钙荧光体。

Cd部分取代卤磷酸钙中Ca离子，可形成一类新的荧光体。

$(Ba,Ca,Mg)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$。这种荧光体与 $(Sr,Mg)_3(PO_4)_2:Sn^{2+}$ 混用，可以制得显色指数高达96的荧光灯。荧光体属六方结构，晶格常数随Ca/Ba比例改变而连续变化。Eu^{2+} 取代格位尚不明确。典型的激发与发射光谱示于图18.4-5。发射带最强中心位于483 nm。激发带延伸到蓝区。这种体系中发射带最强中心位置随Ca/Ba增大向长波方向移动，谱带加宽。Mg部分取代Ca，可提高发光效率和增强光通维持性能。从光谱特性看出，组成与组分调整，有效地改善了发光材料的显色性。

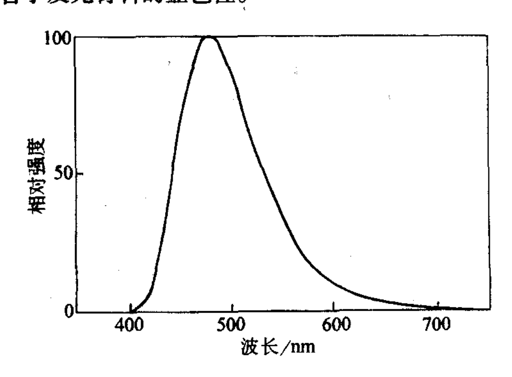


图18.4-5　$(Ba,Ca,Mg)_{10}(PO_4)_6:Cl_2:Eu^{2+}$ 的发射光谱

制备方法：原料为 $BaCO_3$、$CaCO_3$、MgO、$(NH_4)_2HPO_4$、$BaCl_2$ 和 Eu_2O_3，混合均匀，800～1 000℃还原气氛下灼烧两次，为了改善性能，可以掺入少量Ti、Zr、Hf、Li或某些稀土离子。

其他含氧酸盐

$YTaO_4:Eu^{3+}$。真空紫外激发下产生高效红光发射。用于等离子体平板显示红粉。Y_2O_3、Eu_2O_3、Ta_2O_5 混匀，1 150～1 350℃灼烧两次。

1.1.2　氧化物及复合氧化物

1) $Y_2O_3:Eu^{3+}$　用作荧光灯的稀土三基色粉的红光发射成分，属立方晶系。荧光体呈现出 Eu^{3+} 的典型特征发射。峰值位于610 nm，属 Eu^{3+} 的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 跃迁。图18.4-6示出了 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 激发与发射光谱。荧光体通常采用高温固相合成法或共沉淀法制备。Eu^{3+} 浓度为3%～5%（摩尔分数）。高温固相法，合成温度为1 300～1 400℃，灼烧若干小时。采用硼酸盐或卤化物为助熔剂。共沉淀法是先将 Y_2O_3 和 Eu_2O_3

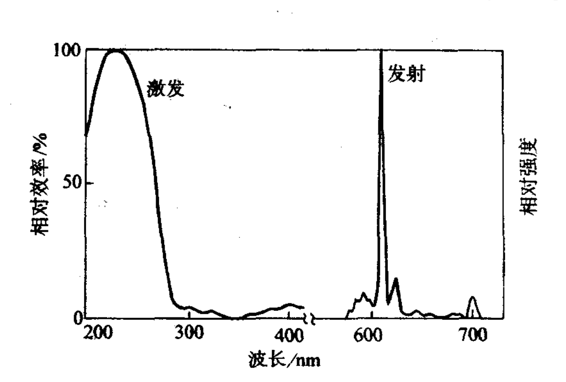


图18.4-6　$Y_2O_3:Eu^{3+}$ 的激发与发射光谱

溶解并共沉淀为稀土草酸盐，再加热分解获取产物。高温固相法可以得到高发射强度，共沉淀法可以提高发光效率。

2）Gd_2O_3:Eu^{3+}　立方晶系，短波紫外和阴极射线激发，发射波长611 nm。用作三基色荧光灯中红色成分（彩电、彩色显像管用红粉，彩色投影用红粉）。合成：原料Gd_2O_3、EuF_3、NH_4F混合均匀，1 200℃灼烧2次，每次2 h。Eu^{3+}浓度4.5%（摩尔分数）。

3）Y_2O_3-Gd_2O_3:Eu^{3+}　陶瓷片，用做X射线计算断层扫描仪的闪烁晶体。发射主峰波长610 nm。化学稳定性好。

4）$SrTiO_3$:Pr^{3+}　325 nm激发下发射峰位于620 nm。添加Al，可大大提高红光发射强度。用作场致发光（FED）。在$BaTiO_3$:Pr^{3+}、$CaTiO_3$:Pr^{3+}和$BaZrO_3$:Sm^{3+}中，观察到同样效果。

典型的复合氧化物荧光体是$Y_3Al_5O_{12}$（YAG，钇铝石榴石）立方结构。YAG: Tb^{3+}，发光颜色随Tb^{3+}浓度改变而变化。

5）Y_3（Ga，Al）$_5O_{12}$:Tb^{3+}　阴极射线激发或254 nm紫外线激发下，发射峰值波长为544 nm，用于高亮度示波管和投影彩色电视显像管。合成方法：原料为氧化物（Y_2O_3，Tb_4O_7，Al_2O_3，Ga_2O_3），用乙醇混匀，烘干后1 500℃灼烧，粉碎，加20%（质量分数）BaF_2（助熔剂）混匀，再次灼烧，1 500℃，冷却粉碎，20%HNO_3洗去多余助熔剂。同样方法可以合成YAG:Tm。阴极射线激发下发射波长为460 nm。

6）$Y_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+}　阴极射线为其有效激发源，发射峰值波长为535 nm，光视效能为541 lm/W。用于飞点扫描管。合成方法：原料为Y_2O_3、Al（NO_3）$_3$、Ce（NO_3）$_3$$6H_2O$，分别溶于$HNO_3$和水中，合并配成0.4 mol/L HNO_3溶液，将溶液加到0.4 mol/L NaOH溶液中，制得氢氧化物沉淀，过滤烘干，置于氧化铝舟中，在管式炉内、1 400～1 500℃下、N_2＋H_2气流下灼烧1～2 h，得粉体材料。

$Y_3Al_5O_{12}$:Ce，Tb共掺体系。阴极射线激发下产生绿光发射，峰值波长为540 nm，也可被436 nm激发。主要用于显示管，与Y（V，P）O_4:Eu^{3+}混用于低色温灯上。合成方法：原料为Y_2O_3、Tb_4O_7、Ce_2（CO_3）$_3$，溶于硝酸，加入草酸溶液，草酸盐沉淀烘干后与Al_2O_3，助熔剂混匀，1 400～1 500℃，还原气氛下灼烧，冷却后水洗，烘干，得白色粉末产物。

1.1.3　纳米发光材料

发光材料被制成纳米颗粒或纳米晶（俗称“纳米发光材料”），由于尺寸效应引起的表面、界面、甚至微观结构异常，因此发光性能有时也会产生变化。

1.1.4　三元及多元化合物

由图18.4-7的“发光元素周期表”中可以看出，荧光体的基质材料除了大量二元化合物和含氧酸盐外，一些元素可以形成三元、四元或多元化合物用作发光材料。这些化合物中掺杂d过渡族元素或f系元素作为激活剂的一些体系，其中有些已是非常重要的荧光体或激光材料，如硫氧化物或复合氧化物等。

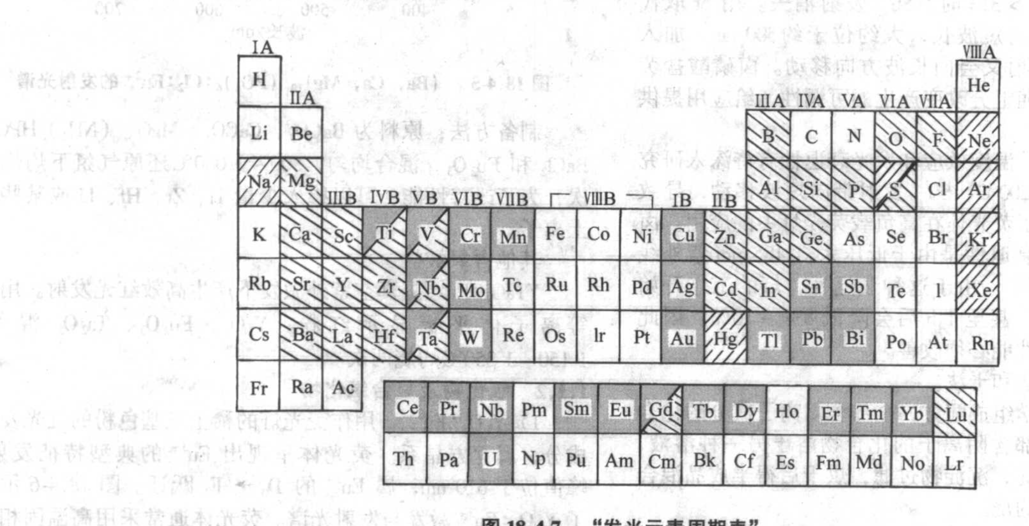


图18.4-7　“发光元素周期表”

■ 激活剂元素；▨ 等离子体元素；▧ 基质晶格元素

（1）三元基质化合物及其某些掺杂体系

1）稀土硫氧化物　Y_2O_2S作为发光材料基质，已经实现了各种不同激活离子掺杂，如铕掺杂作为阴极射线发光材料，用作彩色电视三基色发射红光荧光粉，也可作为X射线发光材料，以及用作X射线存储发光材料，如铕或钐或铽掺杂，作为光致发光材料用作紫外光或可见光激发的长余辉荧光体。

Y_2O_2S的制备方法很多，常用的是高温固相反应法：原料重量比为，Y_2O_3:S:Na_2CO_3:K_3PO_4＝10:30:30:5。称取原料，研磨混匀，装入刚玉坩埚，覆盖适量硫磺及次料，加盖，1 150～1 250℃恒温1～2 h，高温出炉。水或稀盐酸浸泡后水洗至中性。烘干，得白色粉末。红光发射荧光体制备中Eu^{3+}的最佳掺杂浓度为0.04 mol。

稀土离子激活长余辉荧光体制备中，不以K_3PO_4作助熔剂，并且采用活性炭作为还原剂，Mg^{2+}、Ti^{4+}作为填加离子，热水浸泡。

Y_2O_2S: Eu发光：主峰位于626 nm，色坐标为$x=0.652$，$y=0.346$。

Y_2O_2S:Tb：阴极射线、X射线及紫外光（254，365 nm）激发下均可发光。Tb^{3+}浓度不同，发光颜色不同，低浓度时，为$^5D_3\to{}^7F_1$，呈蓝色，峰值波长370 nm；高浓度时，为$^5D_4\to{}^7F_1$，呈绿色，540 nm。Y_2O_2S:Tb^{3+}蓝粉用于蓝色投射阴极射线管和图像投射器，也可用作X射线发光材料。

Y_2O_2S: Eu，Tb阴极射线和紫外线激发产生白光发射，包括蓝带420～440 nm，绿峰540 nm和红峰620 nm，可能体系中Eu^{2+}与Eu^{3+}，Tb^{3+}共存。

Gd_2O_2S:Ce，Pr体系，六方结构，X射线激发下发射波长520 nm，用于X射线断层扫描。



稀土硫氧化物基质及其掺杂的发光体系，可表示为：R_2O_2S:Ln（R:La，Gd，Y，Lu；Ln:Eu，Tb，Sm，Pr）。

2）稀土卤氧化物　以LaOCl为基质的发光材料，激活离子多为镧系离子。LaOCl:Tb^{3+}在阴极射线、X射线和紫外线激发下发出蓝绿光。主要峰值波长在545 nm、489 nm、441 nm和437 nm。主要用于投影彩色电视和X射线影像增强屏。

合成方法：原料稀土氧化物，HCl溶解制成稀土氯化物，铂坩埚中低温加热10 h后，慢慢升温到1 000℃左右，加热6～7 h。同样方法可以获得LaOCl:Sm、LaOCl:Eu、LaOCl:Dy等。

LaOBr掺Ce^{3+}，发射波长422 nm，用于显像管、X射线增感屏和图像存储。采用高温固相合成，原料为La_2O_3、CeO_2、NH_4Br。研混，灼烧温度1 000℃。稀土掺杂的LaOBr体系还有LaOBr:Tb、Tm，LaOBr:Tb、Yb等。

稀土卤氧化物荧光体写成通式ROX：（R：La、Gd、Y、Lu，X：Cl，Br，I）。

3）硫代镓酸盐　$SrGa_2S_4$:Eu^{2+}，阴极射线激发下产生绿光发射，最强发射中心为535 nm，用于高电流密度阴极射线管。合成方法：原料$SrCO_3$、Ga_2O_3、Eu_2O_3、H_2S气流中，1 000～1 250℃，1～2 h，水洗，烘干。

$CaGa_2S_4$:Ce阴极射线激发，产生蓝光发射。MgY_2S_4:Ce^{3+}，电子束激发，发射红光（740 nm）。

4）三元卤化物　氟卤化物：碱土金属氟卤化物是X射线发光材料重要基质。广泛研究的荧光体系主要包括：Eu^{2+}激活的BaFCl、BaFBr、BaFI、SrFCl以及BaFCl:Sm。这类材料具有光激励特性，即经X射线辐照后用He-Ne激光激励，在短波可见区产生Eu^{2+}的窄带发射，最强中心位于390 nm，并在一定范围内，发射强度与X射线辐射剂量成正比，呈现出良好的光激励X射线能量存储特性，成为可适用的光激励发光材料，用于X射线辐射图像存储。紫外光（235 nm）辐射，450 nm可见光激励，产生紫蓝光发射。掺Eu^{2+}的碱土金属卤化物荧光体采用还原气氛中的高温固相反应方法合成。

氟化物和氯化物：稀土掺杂的三元氟化物是重要的上转换材料，如BaY_2F_8:Er，Yb；$BaYF_5$:Er，Yb；$NaYF_4$:Er，Yb。此外，稀土掺杂的三元氯化物体系用作上转换材料，发现比氟化物更具有优越性，尤其对0.98 μm和1.5 μm激发下产生的绿光发射，效率更高（如$25ErCl_3$-$75BaCl_2$）。图18.4-8给出了Er^{3+}在氯化物和氟化物中的红外吸收光谱，可以看出，氯化物中Er^{3+}的1.5 μm吸收更强。

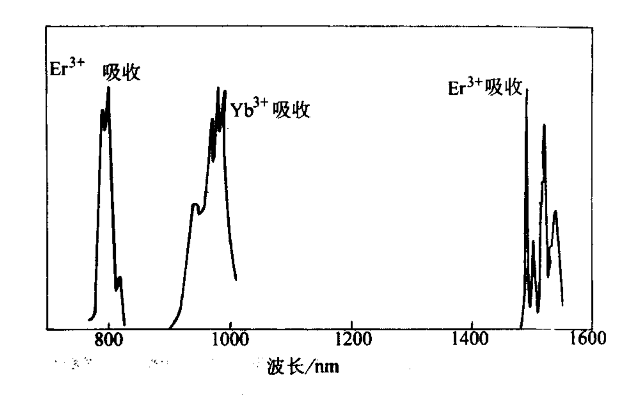


图18.4-8　红外转换荧光体的激发光谱区域

$Y_{0.8}Er_{0.2}F_3$　0.8 μm

$Y_{0.75}Yb_{0.02}Er_{0.02}F_3$　1.0 μm

$25ErCl_3$-$75BaCl_2$　1.5 μm

氟化物基质，由于电子云扩展效应弱，能带隙宽，折射率小，声子能量低，更适合用于某些激活离子高激发态研究。用作高效发光材料和紫外或红外输出激光材料。表18.4-1列出了一些二元、三元或多元氟化物为基质的激光材料输出波长。特别值得指出的是，Ce^{3+}激活的$LiCaAlF_6$和$LiSrAlF_6$（缩写为LiCAF，LiSAF），被认为是最有前途的紫外激光材料。

表18.4-1　某些5d→4f跃迁的激光材料及性质

激光材料	λ_{Laser}/nm	E_{out}，P_{out}	η_{sl}	可调范围/nm	泵浦源
Ce^{3+}:$LiYF_4$	325.5				KrF，249 nm
Ce^{3+}:$LiLuF_4$	309	27 mJ	17%	307.8-311.7和323.5-326.5	KrF，249 nm
		2.1 mJ	55%	307.6-313.5和324-328.5	Ce:LiSAF，290 nm
	309	77 μJ		309.5-312.3和324.5-327.7	Nd:YAG，5ω（213 nm）
	309.5	300 mW	38%	305.5-316和323-331	CVL，2ω（289 nm），7 kHz（Cu蒸汽激光器）
Ce^{3+}:$LiCaAlF_6$	289	60 mJ	26%		Nd:YAG，4ω（266 nm）
	289	30 mJ	39%	284-294	Nd:YAG，4ω（266 nm）
	289	550 mW	27%	280-311	Nd:YAG，4ω（266 nm），1 kHz
	288.5	530 mW	32%	280.5-316	2ωCVL，271 nm，7 kHz
Ce^{3+}:$LiSrAlF_6$	290		47%		Nd:YAG，4ω（266 nm）+2ω（532 nm）
				281-315 nm	Nd:YAG，4ω（266 nm）
Ce^{3+}:LaF_3	286				KrF，249 nm
Nd^{3+}:LaF_3	172				Kr，146 nm
Sm^{2+}:CaF_2	708.5（20K）			708.5-745 nm（20-210K）	Xe，闪光灯

说明：λ_{Laser}激光输出波长，E_{out}输出能量，P_{out}输出功率，η_{sl}斜率效率。

Eu^{2+}激活的$KMgF_3$或$SrAlF_5$等，被看作是惟一用低价稀土离子掺杂可以在近紫外区（360 nm附近）产生单一波长输出的固体激光材料的候选晶体。苏海全等依据高分辨光谱数据，对掺Eu^{2+}的$KMgF_3$单晶激发态能量损耗途径作了较细致的研究，并提出$Eu^{2+6}P_{7/2}$激发态能量的四能级衰减模型，如图18.4-9所示。模型可用下面双指数方程描述为

$$1/\tau = w_f + w_{ff}\exp(-\Delta E_{ff}/kT) + w_d\exp(-\Delta E_{fd}/kT)$$

式中，w_f与w_{ff}分别表示$^6P_{7/2}$激发态直接辐射衰减速率和去激活速率；w_d表示$4f^65d$最低激发态辐射跃迁几率；ΔE_{ff}表示$^6P_{7/2}$和$^6P_{5/2}$能级的能量差；ΔE_{fd}表示$^6P_{7/2}$和$4f^65d$最低激发态之间能量差。根据不同晶体在80～450 K范围内测得的荧

光寿命数据，利用上述方程对 $KMgF_3:Eu^{2+}$（1.0 mol%）的数据进行拟合，得 $w_f=281\ s^{-1}$，$w_{ff}=499\ s^{-1}$，$w_d=2.8\times10^5\ s^{-1}$，$\Delta E_{ff}=324\ cm^{-1}$，$\Delta E_{fd}=2\ 282\ cm^{-1}$。拟合的结果与实验结果吻合很好，如图 18.4-10 所示。

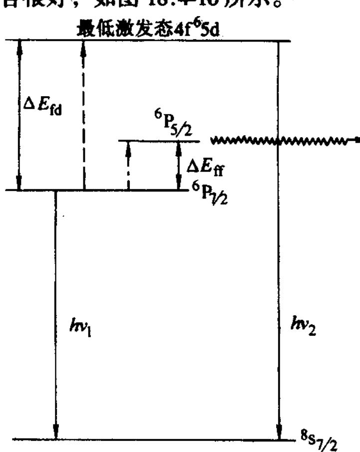


图 18.4-9 $KMgF_3:Eu^{2+}$ 中 Eu^{2+} $^6p_{7/2}$ 激发态的四能级衰减模型
----→ 热反转；——→ 辐射跃迁；-·-·→ 能量转移

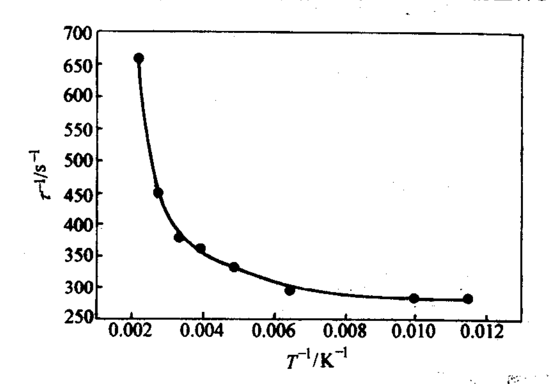


图 18.4-10 $KMgF_3:Eu^{2+}$ 的拟合曲线（实心圆代表实验数据）

图 18.4-11 给出了上述双指数衰减方程中每种跃迁概率（即方程的每一项）在温度改变时对总跃迁概率的贡献。可以看出，298 K 时，对总跃迁概率起主要作用的是 $^6P_{7/2}$ 发射，有约 27% 能量通过传递给 $^6P_{5/2}$ 损耗掉，$4f^65d$ 发射产生的能量损失可以忽略。随温度增加，$4f^65d$ 发射强度逐渐增强，650 K 时，76% 的跃迁概率贡献来自 5d 能级，此时 f→f 跃迁概率贡献仅占 13%。77 K 时，通过 $^6P_{5/2}$ 和 5d 能级损失的能量可以忽略，激发能量主要用于 $^6P_{7/2}\to 8S_{7/2}$ 跃迁发射。

由图 18.4-11 看出，按照能量四能级衰减模型，室温下

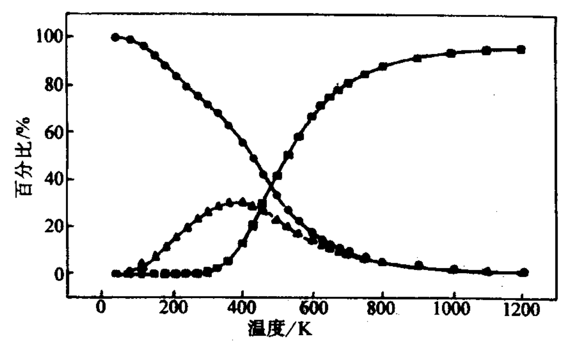


图 18.4-11 双指数衰减方程中各项对总跃迁概率的贡献
• W_f 占总跃迁概率的百分比；▲ $W_{ff}\exp(-\Delta E_{ff}/KT)$ 项所占百分比；
■ $W_d\exp(-E_d/KT)$ 项所占百分比

$^6P_{7/2}$ 能级可以产生粒子数反转实现受激发射，低温下会更有利，应该有更大光学增益。

$BaLiF_3:Eu^{2+}$ 晶体具有存储 X 射线辐射能量及热释发光和光激励发光性质。与商用 X 射线存储材料 $RbBr:Tl^+$ 或 $BaFBr:Eu^{2+}$ 相比较，$BaLiF_3$ 的有效原子序数（50.9）比 BaFBr 的有效原子序数（50.5）略大，比 RbBr（36.1）更大，表明 $BaLiF_3$ 会更有效地吸收 X 射线，有利于减少对人体的 X 射线辐射剂量，提高空间分辨率；$BaLiF_3:Eu^{2+}$ 的发射波长（415 nm）比 $BaFBr:Eu^{2+}$（385 nm）和 $RbBr:Tl^+$（370 nm）都长，易于检测，有利于提高探测效率；$BaLiF_3:Eu^{2+}$ 的光激励谱结构与 $BaFBr:Eu^{2+}$ 相似，但最大中心位于 650 nm，比 $BaFBr:Eu^{2+}$（约 600 nm）长，比 $RbBr:Tl^+$（约 700 nm）短，即介于两者之间，见图 18.4-12。因此更适于采用 He-Ne 激光器进行激励；荧光寿命较短（约 1 μs），符合 X 射线存储中快速操作的需要。总之，从总体性能看，$BaLiF_3:Eu^{2+}$ 可能是一种有希望的 X 射线存储发光材料。

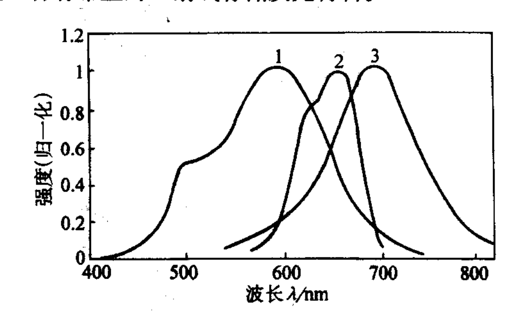


图 18.4-12 BaFBr:Eu（1），$BaLiF_3$:Eu（2）和 RbBr:Tl（3）的光激励光谱

（2）多元基质化合物、多元体系及相应荧光体

除三元化合物及含氧酸盐类外，比较大量多元复合氧化物已被用作荧光体的基质材料。此外，尚有一些结构还不十分明确，组成较复杂的几种二元化合物构成的复合体系也是很好的发光基质材料。

$Y_3Al_3Ga_2O_{12}:Ce$，作为超短余辉荧光体，发射波长 520 nm，用于显示，其能量效率为 4.5%；1/e 寿命为 120 ns。

$SrNaGa_2S_4:Ce$，超短余辉荧光体，发射波长位于 455 nm，用于飞点扫描。

$6MgO\cdot As_2O_5:Mn^{4+}$ 体系。与 $Mg_3(As_2O_4)_2$ 结构不同，确切结构尚未确定，Mn^{4+} 电子构型为 $3d^3$。激发态与基态之间的能量差不受晶场强度的影响。因此呈窄带发射，峰值位于 650 nm。荧光体曾用作高显色性荧光灯的红粉。但由于存在 As 的毒性污染，已不再使用。

$3.5MgO\cdot0.5MgF_2\cdot GeO_2:Mn^{4+}$。与 $Mg_{28}Ge_{10}O_{48}$ 同构，属于正交对称。发射峰位于 623 nm 和 664 nm。采用高温固相法合成，1 200℃，10 h 以上。Mn^{4+} 浓度 1%（摩尔分数）。荧光体用作高压汞灯等高显色性荧光灯深红粉。目前，除特定应用外，已被稀土激活荧光体所取代，与 $YVO_4:Eu^{3+}$ 混用于低色温荧光灯。

$2SrO\cdot0.84P_2O_4\cdot0.16B_2O_3:Eu^{2+}$。常被写成 $SrBPO_5:Eu$（同样有 $CaBPO_5$，$BaBPO_5$）。254 nm 紫外光激发下发射带峰位于 480 nm。主要用于印染、影印光源的高显色荧光灯。合成方法：原料为 $SrCO_3$、$(NH_4)_2HPO_4$、H_3BO_3、Eu_2O_3。还原气氛中 1 000℃灼烧 4 h。Eu^{2+} 浓度为 2%～3%（摩尔分数）。

$0.6CdO\cdot0.52(Mg0.6Zn0.4)O$，$WO_3$。X 射线、电子束和紫外线激发下均能发出蓝色荧光。

$BaO\cdot TiO_2\cdot P_2O_5$。结构不详。790℃以上转为 γ 相，γ 相产生荧光。发光中心是络阴离子 TiO_4^{4-}。发射峰位于 483 nm，



衰减时间长，余辉时间为 100 μs，用于高显色性荧光灯色彩校正。

$Sr_2Si_3O_8·2SrCl_2:Eu^{2+}$。结构不详，发射峰位于 490 nm，用于高压汞灯的色彩校正。合成方法：原料为 $SrCO:SiO_2:Eu_2O_3=3:2:0.01$。湿混后烘干，850℃预烧 3 h，研磨后，$N_2$-$H_2$ 气流中 950℃灼烧几小时，产物研细后，用水洗去除残留的 $SrCl_2$。

$Y_2O_3·nAl_2O_3:Tb^{3+}$。发射峰位于 490 nm，545 nm，595 nm 和 620 nm。激发波长随 Y/Al 之比变小而向长波移动。将这种材料涂在 $YVO_4:Eu^{3+}$ 层上形成两层，用于高压汞灯，效率可提高 80%。

总之，氧化物、复合氧化物、含氧酸盐及各种复合体系为基质的发光材料，数量大，种类多，涉及面广。表 18.4-2 列出了灯用的主要含氧酸盐荧光体。

表 18.4-2 含氧酸盐灯用荧光体（以基质化合物分类）

化学组成	发光颜色	发射波长/nm	半高宽/nm	应用	量子效率	发光效率/lm·W⁻¹
卤磷酸盐荧光体						
$3Ca_3(PO_4)_2·Ca(F,Cl)_2:Sb^{3+}$ (BW)	蓝-白	480	140	彩色灯	0.96	57
$3Ca_3(PO_4)_2·Ca(F,Cl)_2:Sb^{3+},Mn^{2+}$ (D)	日光色	480.575	—	标准灯	0.97	72
$3Ca_3(PO_4)_2·Ca(F,Cl)_2:Sb^{3+},Mn^{2+}$ (W)	白	490,575	—	标准灯	0.97	80
$3Ca_3(PO_4)_2·Ca(F,Cl)_2:Sb^{3+},Mn^{2+}$ (WW)	暖白	480,580	—	标准灯		
$Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$	蓝	447	32	三基色灯	0.97	12
$(Sr,Ca)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$	蓝	452	42	三基色灯		
$(Sr,Ca)_{10}(PO_4)_6·nB_2O_3:Eu^{2+}$	蓝	452	42	三基色灯		
$(Sr,Ca,Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$	蓝-绿	483	88	高显色灯		
磷酸盐荧光体						
$Sr_2P_2O_7:Sn^{2+}$	蓝-绿	464	105	高显色灯	0.94	35
$(Sr,Mg)_3(PO_4)_2:Sn^{2+}$	橙	620	140	高显色灯	0.96	56
$Ca_3(PO_4)_2Tl^{+}$	紫外	328	56	光化学灯		
$(Ca,Zn)_3(PO_4)_2:Tl^{+}$	紫外	310	41	太阳灯		
$Sr_2P_2O_7:Eu^{2+}$	蓝	420	28	光复印灯		
$SrMgP_2O_7:Eu^{2+}$	蓝	394	25	光复印灯		
$Sr_3(PO_4)_2Eu^{2+}$	蓝	408	35	光复印灯		
$2SrO·0.84P_2O_5·0.16B_2O_3:Eu^{2+}$	蓝-绿	480	85	高显色灯	0.93	62
$LaPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$	绿	543	6	三基色灯		
$La_2O_3·0.2SiO_2,0.9P_2O_5:Ce^{3+},Tb^{3+}$	绿	543	9	三基色灯	0.93	130
$BaO,TiO_2·P_2O_5$	蓝-白	483	167	色校准灯		
硅酸盐荧光体						
$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	绿	525	40	彩色灯	0.87	109
$CaSiO_3:Pb^{2+},Mn^{2+}$	橙	610	87	高显色灯		
$(Ba,Sr,Mg)_3Si_2O_7:Pb^{2+}$	紫外	370	68	捕虫灯		
$(Ba,Mg,Zn)_3Si_2O_7:Pb^{2+}$	紫外	295	27	光化学灯		
$BaSi_2O_5:Pb^{2+}$	紫外	350	39	黑光灯		
$Sr_2Si_3O_8:2SrCl_2:Eu^{2+}$	蓝-绿	490	70		0.93	57
$Ba_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$		435	90			
$(Sr,Ba)Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}$	蓝	400	25			
$Y_2SiO_5:Ce^{3+},Tb^{3+}$	蓝-绿	543	12	高显色灯	0.92	124
铝酸盐荧光体						
$LiAlO_2:Fe^{3+}$	红外	735	62	植物生长灯		
$BaAl_8O_{13}:Eu^{2+}$	蓝-绿	480	76	高显色灯		
$BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$	蓝	452	51	三基色灯	1.03	20
$BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+},Mn^{2+}$	蓝-绿	450,515	—	光复印灯	0.79	82
$Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$	蓝-绿	493	65	高显色灯		
$SrMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$	蓝	465	65			
$CeMgAl_{11}O_{19}:Ce^{3+},Tb^{3+}$	绿	543	6	三色灯	0.97	118

续表 18.4-2

化学组成	发光颜色	发射波长/nm	半高宽/nm	应用	量子效率	发光效率/$lm \cdot W^{-1}$
硼酸盐荧光体						
$Cd_2B_2O_5:Mn^{2+}$	桃红	620	79	(色校准灯)	0.88	41
$SrB_4O_7:Eu^{2+}$	紫外	360	16	黑光灯		
$GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+},Tb^{3+}$	绿	543	11	三基色灯		
$GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+},Mn^{2+}$	橙	630	80	高显色灯		
$GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+},Tb^{3+},Mn^{2+}$	黄	543,630	—			
钨酸盐荧光体						
$CaWO_4$	蓝	415	112	色校准灯		
$(Ca,Pb)WO_4$	蓝	435	120	彩色灯	0.81	19
$MgWO_4$	蓝-白	480	138	色校准灯	1.00	57
其他荧光体						
$Y_2O_3:Eu^{3+}$	红	611	5	三基色灯		73
$Y(V,P)O_4:Eu^{3+}$	红	619	5	色校准灯	0.99	43
$YVO_4:Dy^{3+}$	白	480.570	—	白光灯	0.90	
$MgCa_2O_4:Mn^{2+}$	绿	510	30	光复印灯	0.75	55
$6MgO,As_2O_5:Mn^{2+}$	深红	655	15	(高显色灯)	0.88	22
$3.5MgO,0.5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn^{4+}$	深红	655	15	高显色灯	0.75	19

1.2 激活离子

1.2.1 3d过渡族金属离子

3d过渡金属离子，如 Ti^{3+} ($3d^1$)，Cr^{3+} ($3d^3$)，Mn^{4+} ($3d^3$)，Mn^{2+} ($3d^5$) 及 Fe^{3+} ($3d^5$) 等作为中心离子在发光或激光材料中的应用较为广泛，理论研究也较系统和深入，主要偏重于与光谱特性相关的晶体场和电子云膨胀等。

(1) 晶体场

具有 $3d^1$ 或 $3d^5$ 电子构型的过渡金属离子，作为发光中心在基质中的光谱特性（峰值波长、强度、结构、半高宽等）与自由离子状态时情况有很大改变。晶体场理论，以点电荷模型对这种改变可以给予很好解释。如果金属离子周围是配体基团，则晶体场理论需考虑电子轨道，此时称作配位场理论。

1) 单电子 ($3d^1$) 的晶体场　d电子，$l=2$，$m=\pm2$，±1，0。所以是五重简并的，故与角度有关的波函数有五个，电子云分布（波函数平方）有五种坐标取向，即，$m=0$，dz^2，$m=2$，dx^2-y^2，$m=-2$，dxy，$m=1$，dxz，$m=-1$，dyz。八面体对称晶场 (O_h) 中，是等价的，所受晶场作用相同。后三种是等价的，受晶场作用相同。因此原来五重简并的 d 电子能级，此时劈裂为二种简并方式：dz^2 和 dx^2-y^2，为二重简并的 e_g 能级，dxy，dxz 和 dyz 为三重简并的 t_{2g} 能级。e_g 和 t_{2g} 之间能量差为 10 Dq。

其中，$D=35Ze/4R$　$q=\frac{2e}{105}\int|R_{3d}(r)|^2r^4d$

式中，R 为阴离子位置；r 为电子的坐标位置；Z 为阴离子价态；e 为电荷。

四面体对称晶体 (D_{4h}) 中，由于对称性降低，电子云分布在不同方向受到晶场作用强弱不同，呈现出能量差别。因此，与八面体对称晶体中情况相比，能级更易劈裂。

2) 多电子构型 ($3d^n$) 的晶体场　在强晶体场中，d^n 电子配置的能态由 t 和 e 轨道电子数决定，邻近两个能级间的差为 10 Dq。当晶场强度下降时，在处理d电子运动行为中必须考虑到能级之间相互作用产生的影响。当晶场强度再降低，低到比能级间作用能量还要低时，d^n 电子配置能态由轨道总角动量 L 和自旋总角动量 S 决定。当 $Dq=0$ 时，能级以 ^{2S+1}L 表示。其简并度为 $(2S+1)(2L+1)$。当 $L=0$，1，2，3，4，5，…时，分别用 S，P，D，F，G，H 来表示，如 d^2 电子构型离子，有 ^1S，^1G，^3P，^1D 和 ^3F 能级。

对于3d过渡金属离子的水合络离子 $[M(H_2O)_6]^{n+}$ 而言，其中金属离子的 Dq 值排列顺序如下：

$Mn^{2+}<Ni^{2+}<Co^{2+}<Fe^{2+}<V^{2+}<Fe^{3+}<Cr^{3+}<V^{3+}<Co^{3+}<Mn^{4+}$

Dq（二价离子）$=1\,000\ cm^{-1}$，Dq（三价离子）$=2\,000\ cm^{-1}$。一个固定的金属离子，不同配体的 Dq 值排列顺序如下[72]：

$I^-<Br^-<Cl^-\approx SCN^-<F^-<H_2O<NH_3<NO_2^-<CN^-$

这个排序被称作光谱化学序列 (spectrochemical series)。特别指出，液态下 Dq 值与晶体中不同，与配体离子种类有关。其光谱化学序列如下

$I<Br$，$Cl<S<F<O<N<C$

用晶场理论处理3d过渡金属离子发光中心特性时，还必须注意到自旋—轨道相互作用，因为这种作用对谱线劈裂及跃迁概率都有直接影响。

(2) 电子云膨胀

1) 电子云扩展效应　配位离子中电子排斥能小于相应自由金属离子中电子排斥能，这种现象被称为电子云扩展效应 (nephelauxetic effect)。B 和 B' 分别为自由金属离子电子排斥参数和配位离子电子排斥参数，一般情况下为

$$B'/B=0.6\sim0.9$$

电子云扩展产生的原因，通常采用分子轨道理论解释：金属离子的d轨道在配位场中劈裂成几组能级，与配体的群轨道形成 σ 和 π 分子轨道。π 轨道，使金属离子的成键电子可以在配体的较大区域内运动，即产生所谓d电子离域现象，从而扩大了d电子与金属离子核心之间的距离，使d电子之间距离也增加，因此d电子之间相互作用减弱，结果造



成 $B' < B$。

通常采用 β 表示电子云扩展效应，$\beta = 1 - hk$，h 和 k 是电子云扩展因子，体现金属离子与配离子本性。表 18.4-3 给出了配离子和金属离子按 h 和 k 值由大到小排列的顺序，该序列称电子云扩展序。代入表中 h 和 k 值，可以得到 β 值。又因 $\beta = B'/B$，即 $B' = B \cdot \beta = B \cdot (1 - hk)$。由表 18.4-4 给出的 B 值，就可以算出 B'。从中可知，k、h 之积越大，B' 就越小。B' 越小，表明金属离子与配离子之间形成的化学键越倾向于共价性，所以电子云扩展效应可以作为配合物中共价键存在的直接证明。电子云扩展序与元素电负性有关。随元素电负性减小，化合物的电子云扩展效应增大，共价性增强，其光谱谱线位置产生红移。

表 18.4-3 电子云扩展因子 k 和 h

配体 h	中心金属离子 k
F^- 0.8	Mn（Ⅱ）0.07 Mn（Ⅳ）0.5
Cl^- 2.0	V（Ⅱ）0.10
Br^- 2.3	Ni（Ⅱ）0.12 Ni（Ⅳ）0.8
I^- 2.7	Mo（Ⅲ）0.15
O_x^{-2} 1.5	Cr（Ⅲ）0.20
	Fe（Ⅲ）0.24
	Co（Ⅲ）0.33

表 18.4-4 自由金属离子 Racah 参数 B

电荷	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
0	560	579	790	720	805	789	1 025	—
+1	681	660	710	872	870	879	1 038	1 218
+2	719	765	830	960	1 059	1 117	1 082	1 239
+3	—	860	1 030	1 140				

2）电荷迁移带　依照晶体场理论，离子组态内部能量的 d^n 跃迁都已发生在 $d^n \to d^{n-1}s$ 或 $d^n \to d^{n-1}p$ 之间的跃迁。然而在低于这些组态之间跃迁能量范围（如氧化物，200～300 nm）内，有时会观察到强的吸收带，这些带被称作电荷迁移带（charge-transfer band）。电荷迁移带是电子由配体（如氧或卤素）转移到中心阳离子所产生的。研究表明，两种情况下电荷迁移带会产生红移：①配体的元素电负性减小，吸收带能量降低；②氧化数相同的中心阳离子，价态升高时，吸收带能量降低。

深入研究电荷迁移态（CTS）和电荷迁移带，充分利用电荷迁移产生的宽带吸收，对提高材料的发光效率是有意义的。

1.2.2 4f 过渡族金属离子

镧系元素（Ln），是指元素周期表中从镧（La）到镥（Lu）的 15 个元素。加上同族（ⅢB）的钪（Sc）和钇（Y）共 17 个元素称为稀土元素（RE）。由于钇（Y）的离子半径与钬（Ho）和铒（Er）等的离子半径相近，在自然界中又常与它们共生，所以常把从钆（Gd）到镥（Lu）再加上钇（Y）这 9 个元素又称作重稀土元素，而将从镧（La）到铕（Eu）7 个元素称作轻稀土元素，有时还特别将钐（Sm）到镝（Dy）5 个元素称作中稀土元素。

镧系离子发光特性来源于其电子构型的特殊性。发射与激发主要源于 4f 能级间或 5d↔4f 能级间的电子跃迁，换言之，研究稀土发光材料，实际是研究与 4f 轨道上 f 电子的物理性质相关的材料。

（1）电子组态与光谱项

镧系原子的电子组态写作

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^m 6s^2$$

即为氙（Xe）的电子组态与 $4f^n 5d^m 6s^2$ 组合

$$[Xe]\ 4f^n 5d^m 6s^2 \quad n = 1 - 14,\ m = 0 \text{ 或 } 1$$

三价镧系离子（Ln^{3+}）的电子组态则写成

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6$$

通常 s 轨道的角动量量子数 $l = 0$，轨道数目 $(2l + 1) = 1$；p 轨道 $l = 1$，轨道数为 3；d 轨道 $l = 2$，轨道数为 5。稀土离子的 f 轨道角动量 $l = 3$，故轨道数目为 $2l + 1 = 7$，依据洪特（Hund）规则，4f 轨道上最多可容纳 14 个电子，每个轨道上 4f 电子数目为 0，7 个或 14 时最稳定。为了描述多电子原子中电子的运动状态和能级，除了电子组态外，还必须考虑光谱项。即采用若干量子数对电子某种能量状态的一种表征方式。用符号表示为 ^{2S+1}L，$2S + 1$ 为自旋多重性，其中 S 为总自旋量子数，L 总轨道量子数。$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, \cdots$ 时，依次表示为 S，P，D，F，G，H，I，K，L，M 等。按洪特规则确定能量状态或能级高低，即由同一电子层结构导出的光谱项，S 最大，则能级最低；S 相同，L 最大时，能级最低。基态时，自旋量子数 S 与轨道量子数 L 混合得到总角量子数 J，写成 $^{2S+1}L_J$，称光谱支项。每一个光谱支项相当于一个能量状态或能级。J 的数目为 $(2S + 1)$ 个，J 取值，当 4f 电子数目大于 7 时，$J = L + S$，4f 电子数目小于 7 时，$J = L - S$。例如：Eu^{3+}，6 个 4f 电子平行自旋排列，$S = \sum S = (1/2) \times 6 = 3$，$L = |\sum m_z| = |(-3) + (-2) + (-1) + 0 + (+1) + (+2) + (+3)| = 3$，$J = |L - S| = |3 - 3| = 0$。因此 Eu^{3+} 基态光谱项写作 $^{2S+1}L_J \to {}^7F_0$。表 18.4-5 列出了镧系离子电子组态和基态光谱项。Eu^{3+} 的光谱支项有 $2S + 1 = 7$ 个，即 $J = (L + S), (L + S - 1), (L + S - 2) \cdots\cdots (L - S) = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$。即写作 $^7F_6$，$^7F_5$，$^7F_4$，$^7F_3$，$^7F_2$，$^7F_1$，$^7F_0$。由此看出，严格地说一个真实电子状态实际上是采用一个中间耦合态来表示的，是几个 $^{2S+1}L_J$ 态通过自旋－轨道相互作用产生的混合态。基态能级由于自旋－轨道耦合小，所以一个真实电子态可以用 L 表示，但对激发态而言，耦合作用对光学跃迁概率却有很大影响。

表 18.4-5 镧系离子的自旋、轨道与光谱项

镧系离子	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
m_Z \ n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
3	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
2	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
1	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
0	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
-1	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
-2	—	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓
-3	—	—	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓

续表 18.4-5

镧系离子	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
n / m_l	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$S=\sum s_l$	0	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2	3	5/2	2	3/2	1	1/2	0
$L=\sum m_l$	0	3	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3	0
$J=\|L\pm S\|$	0	5/2	4	9/2	4	5/2	0	7/2	6	15/2	8	15/2	6	7/2	0
基态光谱项	$^1S_0$	$^2F_{5/2}$	$^3H_4$	$^4I_{9/2}$	$^5I_4$	$^6H_{15/2}$	$^7F_0$	$^8S_{7/2}$	$^7F_6$	$^6H_{15/2}$	$^5I_8$	$^4I_{15/2}$	$^3H_6$	$^7F_{7/2}$	$^1S_0$

(2) 4f 能级与电子跃迁

人们熟悉的 Dieke 图是 $LaCl_3$ 晶体中三价镧系离子 4f 电子的能级图。由于能级变化值仅几百个波数，所以这个能级图对任何格位环境中的镧系离子都是适用的。1999 年，Meijerink 和 Wegh 提供了一个 Dieke 图的“扩展能级图”。该图给出的能级位置由Dieke图中的$40\times10^3\ cm^{-1}$扩展到约 $70\times10^3\ cm^{-1}$，给出了部分镧系离子的真空紫外区激发态能级。图 18.4-13 一并给出了 Dieke 能级图（a）和 Meijerink 的“扩展图”（b）。

Dieke 图中稀土离子能级数目由该离子所处晶场对称性决定的，能级劈裂的子能级数最多为 J 的整数倍（$2J+1$）或 J 的半整数（$J+1/2$）。能级间的电子跃迁要符合某些选择定则。一般地，电偶极跃迁容易发生，其次是磁偶极跃迁，难以发生的是电四极跃迁。决定电偶极跃迁的选择定则主要有：①拉鲍特（Laporte）选择定则：s→p，p→d，d→f 轨道之间跃迁，跃迁前后的电子组态允许改变；相反，d→d，

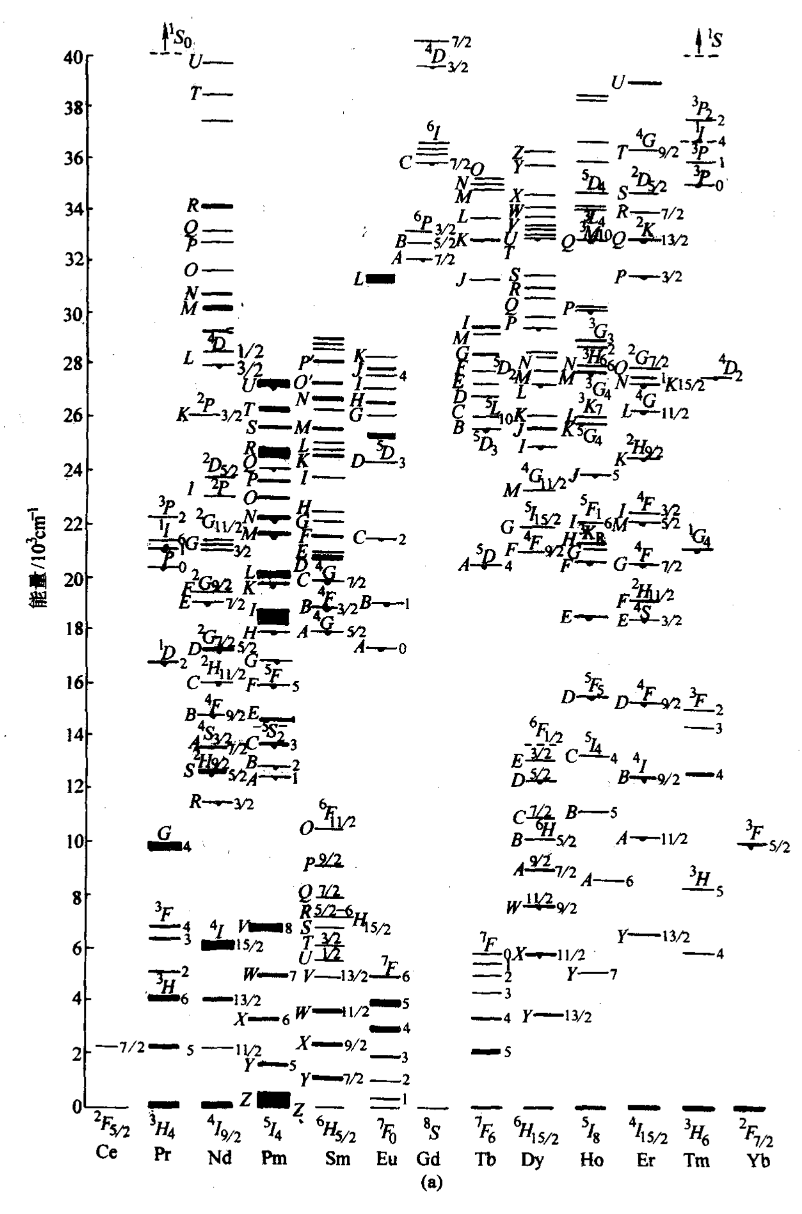
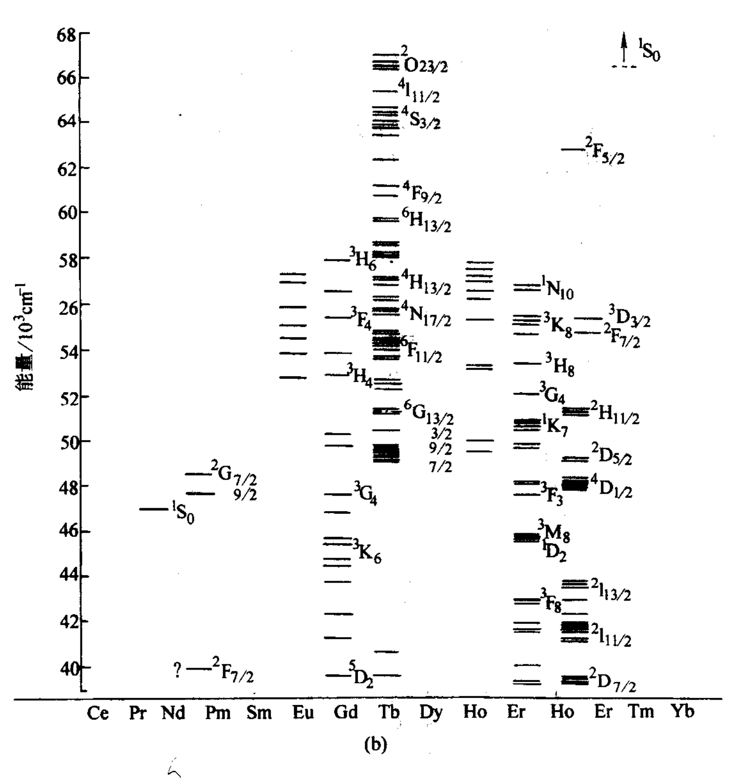


图 18.4-13 三价镧系离子 4f 电子的 Dieke 能级图（a）及其在真空紫外区的“扩展图”（b）





续图 18.4-13

f→f 之间跃迁是禁戒的。三价镧系离子的 f→f 跃迁本来是禁戒的，但在晶格中由于 4f 轨道与其他轨道产生部分耦合，这种禁戒被部分解除。②自旋选择定则。跃迁前后自旋多重性不变，但某些稀土离子，由于自旋—轨道耦合这一选择定则也被松动，对于磁偶极跃迁或电四极跃迁而言，跃迁前后电子组态不变。与 Laporte 选择定则相反，这些跃迁成为允许跃迁。4f 能级间的电偶极跃迁，几率可通过 Judd-Ofelt 理论计算求得。虽然是近似值，但计算结果与实验数据却能很好吻合，可以有效说明镧系离子光谱特性。

(3) $4f^{n-1}5d^1$ 态与电荷迁移态

$4f^{n-1}5d^1$ 态与 CTS 是性质完全不同的两种电子状态。$4f^{n-1}5d^1$ 耦合态是一个 4f 电子转移到 5d 轨道产生的电子态。电荷迁移态则是电子由邻近的阴离子转移到 4f 轨道产生的电子态。两种过程都是自旋允许的，光学吸收都很强。都处于紫外区域，能量数量级相同。

$4f^n \to 4f^{n-1}5d^1$ (f→d) 跃迁，宽带吸收。由于 5d 轨道裸露在外层，受外界环境影响是双重的：5d 能级重心位置由化学键性质决定，5d 能级劈裂取决于晶场强度。所以 f→d 跃迁的谱带，随环境改变而产生较大改变，可以产生 f→d 跃迁的镧系离子主要有 Ce^{3+}，Pr^{3+}，Tb^{3+} 和 Eu^{2+}，Sm^{2+}，Tm^{2+}，Dy^{2+}，Nd^{2+} 等。

电荷迁移带，与 f→d 跃迁吸收带一样，强烈地受 Ln^{3+} 离子所处晶格环境影响。谱带位置随环境改变移动较大。目前已知晶体中的三价镧系离子 Sm^{3+}，Eu^{3+}，Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 及四价镧系离子 Ce^{4+}，Pr^{4+}，Tb^{4+}，Dy^{4+} 和 Nd^{4+} 等可能产生电荷迁移带。

f→d 跃迁吸收带与电荷迁移带主要区别：

① 一般地，随离子氧化态增大，电荷迁移带向低能方向移动，而 f→d 跃迁吸收带则向高能方向移动。因此四价镧系离子最低吸收带是由电荷迁移跃迁形成的，二价镧系离子最低吸收带则是 f→d 跃迁形成的。在八配位晶体中，$Ln^{4+}—O^{2-}$ 距离越大，电荷迁移带能量越低。

② f→d 跃迁吸收带，半高宽一般较窄，约 1 000 cm^{-1}，电荷迁移带的半高宽较大，约为 2 000 cm^{-1}。

③ 低温时，f→d 跃迁吸收带产生扩展的振动精细结构，有劈裂峰，电荷迁移带则没有。因为激发态时电荷迁移态与离子配位环境的相互作用比 5d 与环境的作用要强。

图 18.4-14 示出了三价稀土离子 f→d 跃迁和 CTS 跃迁能量比较。从中看出，容易氧化成四价的 Ce^{3+}、Pr^{3+}、Tb^{3+} 等离子的 f→d 跃迁和容易还原成二价的 Eu^{3+}、Yb^{3+} 等离子的 CTS 跃迁，吸收的能量都低于 40×10^3 cm^{-1}。因此它们可以与 4f 能级发生作用导致 f→f 跃迁发射。但 $4f^{n-1}5d^1$ 态和 CTS 能级低于 4f 能级的某些镧系离子，可以观察到从这些能级的直接跃迁产生的发射，如 Ce^{3+}、Pr^{3+} 和 Eu^{2+} 的 $4f^{n-1}5d^1 \to 4f^n$ 跃迁宽带发射。

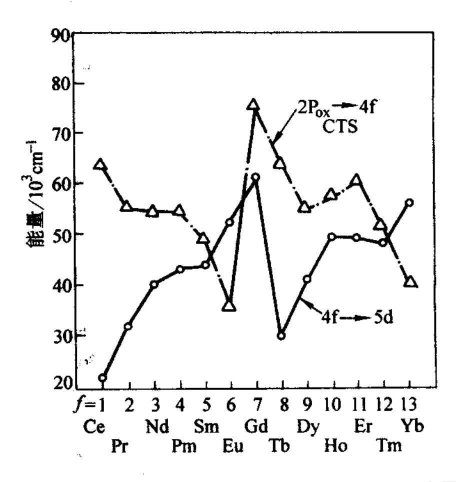


图 18.4-14　三价镧系离子 4f→5d 和 CTS 跃迁能量

Dorenbos 通过 300 余种无机化合物（氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氮化物、硫化物、硒化物和氮氧化物）中镧系离子 368 个格位数据，预测了除镧（La）、镥（Lu）和钷（Pm）之外的 12 个三价镧系离子的 5d 能级位置。作者还以铈（Ce）、镨（Pr）和铽（Tb）为主，通过大约 60 种卤化

物和硫属化物中三价镧系离子的 $4f^n$ 与 $4f^{n-1}5d$ 间能级差，系统地归纳了所有镧系离子 $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ 间的电子跃迁吸收、发射和斯托克位移。表 18.4-6 列出了 Ce^{3+}、Pr^{3+} 和 Tb^{3+} 的代表性数据。

表 18.4-6 Ce^{3+}，Pr^{3+} 基态到 5d 最低激发态的吸收（λ_{abs}）、Stokes 位移（ΔS）及 Tb^{3+} 第一自旋允许跃迁吸收（λ^{sa}_{abs}）和自旋禁戒 f→d 跃迁吸收（λ^{sf}_{abs}）

化合物	Ce^{3+}		Pr^{3+}		Tb^{3+}	
	λ_{abs}/nm	ΔS/cm^{-1}	λ_{abs}/nm	ΔS/cm^{-1}	λ^{sf}_{abs}/nm	λ^{sa}_{abs}/nm
Free ion	201	—	164	—	—	—
LaF_3	249	5 196	188	—	—	—
YF_3	256	5 505	188	—	—	—
LuF_3	259	4 940	—	—	—	—
LaB_3O_6	270	3 704	204	—	220	198
$LaMgB_5O_{10}$	272	3 542	204	—	—	—
$LaPO_4$	273	4 884	—	—	225	205
SrB_4O_7	280	1 560	210	1 536	—	209
$LaCl_3$	281	5 736	204	—	—	—
LaP_3O_9	290	1 696	212	1 921	241	211
BaF_2	290	1 803	211	1 310	—	—
$LiYF_4$	292	1 567	213	1 655	255	211
SrF_2	293	1 455	214	1 274	—	—
K_2YF_5	294	2 368	215	1 869	—	—
CsY_2F_7：（Ce_2）	295	3 868	213	3 470	—	—
Aqueous-［Ln（OH_2）$_8$］$^{3+}$	295	5 000	—	—	—	220
$LiLuF_4$	296	1 210	214	1 274	—	212
$BaLaB_9O_{16}$	297	2 520	—	—	245	—
YO_3O_9	300	2 846	224	2 802	250	217
BaY_2F_8	300	2 469	217	2 223	—	—
$YAlO_3$	303	4 018	223	3 521	253	—
CaF_2	307	833	219	1 414	—	216
K_3La（PO_4）$_2$	310	2 496	—	—	258	218
YPO_4	320	1 219	222	2 127	265	223
$LuPO_4$	232	1 320	—	—	263	223
$LaBO_3$	330	1 890	235	3 027	269	227
YAl_3（BO_3）$_4$	327	1 763	—	—	268	—
Y_2O_2（SO_4）	329	2 384	—	—	275	230
Dissolved-$LnCl_6^{3-}$	330	—	238	—	272	234
Mg_2Y_8（SiO_4）$_6O_2$：（6h）	331	7 223	—	—	275	237
Calcite-$LuBO_3$	342	1 843	240	2 907	—	—
Dissolved-$LnBr_6^{3-}$	343	—	251	—	278	242
Li_6Gd（BO_3）$_3$	345	3 011	245	—	—	—
$Sc_2Si_2O_7$	345	389	—	—	—	242
X1-Gd_2SiO_5：（Ce1）	345	5 511	—	—	280	240
Ca_4GdO（BO_3）$_3$	354	—	—	—	—	238
$NaGdSiO_4$	360	387	—	—	—	240
X2-Lu_2SiO_5：（Ce1）	360	2 724	254	2 605	—	—
LaOBr	357	3 441	254	—	—	254
$ScBO_3$	358	2 093	256	1 469	290	240
Ca_3（BO_3）$_2$	358	2 292	—	—	—	236
X2-Y_2SiO_5：（Ce1）	359	2 474	255	2 451	291	245
Vaterite-$LuBO_3$	365	1 624	250	2 264	—	—
YBO_3	365	1 756	248	1 861	283	236
LaOI	385	3 195	265	2 893	308	261
Lu_2O_3：（C_2）	413	—	276	—	—	—
$Y_3Ga_5O_{12}$	420	—	—	—	309	260
A-La_2O_3	427	—	285	—	—	278
La_2O_2S	452	—	303	—	—	—
$Y_3Al_5O_{12}$	458	3 316	288	3 276	324	274
CaO	459	3 800	—	—	—	282
Y_2O_2S	467	6 488	296	—	—	—
Gd_2O_2S	467	—	306	—	—	—
Lu_2O_3：（S_6）	515	—	330	—	—	—



(4) 镧系离子间的电子组态共轭性与电子转移规律

若一对三价镧系离子的4f电子数目之和（或差）等于7或7的倍数，则称这一对镧系离子的电子组态具有共轭性。这样一对镧系离子，在一定条件下可以实现电子转移而产生价态改变。根据这一特性，可以给出镧系元素价态改变与共轭电子组态之间的相关性。例如

可以形成稳定异常价态的四对镧系离子（Ⅰ组）	标准 EMF (V)
$Ce^{3+}(f^1)+Eu^{3+}(f^6)=Ce^{4+}(f^0)+Eu^{2+}(f^7)$	−2.05
$Ce^{3+}(f^1)+Yb^{3+}(f^{13})=Ce^{4+}(f^0)+Yb^{2+}(f^{14})$	−2.85
$Eu^{3+}(f^6)+Tb^{3+}(f^8)=Eu^{2+}(f^7)+Tb^{4+}(f^7)$	−3.65
$Tb^{3+}(f^8)+Yb^{3+}(f^{13})=Tb^{4+}(f^7)+Yb^{2+}(f^{14})$	−4.45
较难形成稳定异常价态的四对镧系离子（Ⅱ组）	**标准 EMF (V)**
$Sm^{3+}(f^5)+Pr^{3+}(f^2)=Sm^{2+}(f^6)+Pr^{4+}(f^1)$	−4.46
$Tm^{3+}(f^{12})+Pr^{3+}(f^2)=Tm^{2+}(f^{13})+Pr^{4+}(f^1)$	−5.20
$Sm^{3+}(f^5)+Dy^{3+}(f^9)=Sm^{2+}(f^6)+Dy^{4+}(f^8)$	−6.56
$Tm^{3+}(f^{12})+Dy^{3+}(f^9)=Tm^{2+}(f^{13})+Dy^{4+}(f^8)$	−7.30
难以形成稳定异常价态的四对镧系离子（Ⅲ组）	**标准 EMF (V)**
$[Nd^{3+}(f^3)+Pm^{3+}(f^4)=Nd^{4+}(f^2)+Pm^{2+}(f^5)]$	−7.20
$Nd^{3+}(f^3)+Er^{3+}(f^{11})=Nd^{4+}(f^2)+Er^{2+}(f^{12})$	−7.70
$[Ho^{3+}(f^{10})+Pm^{3+}(f^4)=Ho^{4+}(f^9)+Pm^{2+}(f^5)]$	−8.80
$Ho^{3+}(f^{10})+Er^{3+}(f^{11})=Ho^{4+}(f^9)+Er^{2+}(f^{12})$	−9.30

Ⅰ组平衡关系已在大量体系中得到实验证实：在$SrMgF_4$:Ce，Eu中，通过反射光谱和荧光发射光谱证明，Eu^{2+}，Ce^{4+}与Eu^{3+}，Ce^{3+}共存。图18.4-15示出Eu^{2+}和Eu^{3+}的发射强度随Ce^{3+}掺杂浓度的变化。在$SrMgF_4$:Eu，Tb体系中，通过荧光光谱、顺磁共振谱、光电子能谱证明，Eu^{2+}、Tb^{4+}与Eu^{3+}、Tb^{3+}共存。图18.4-16示出了随Tb^{3+}浓度增加，Eu^{2+}顺磁信号增强的关系。

在$KMgF_3$:Ce，Yb体系中，通过反射光谱、荧光光谱等证明了Ce^{4+}、Yb^{2+}与Ce^{3+}、Yb^{3+}共存。在含氧酸盐中，如碱土硼酸盐BaB_4O_7:Eu，Tb中，SrB_4O_7:Eu，Tb体系中，SrB_6O_{10}:Eu，Tb体系中，在BaB_8O_{13}:Eu，Tb体系中以及在磷酸盐中如在$M_2P_2O_7$:Eu，Tb（M：Ca，Sr，Ba）中，在$Ba_3(PO_4)_2$:Eu，Tb体系中及在$Ca_5(PO_4)_3Cl$:Eu，Tb体系中，并且在$Sr_2B_5O_9Cl$:Eu，Tb体系中，在$CaBPO_5$:Eu，Tb，Ce体系中，在$CaAl_xB_{1-x}PO_5$:Eu，Tb体系中，都证实了Eu^{3+}与Tb^{3+}之间电子转移规律。此外，在$Al_{18}B_4O_{33}$:Eu，Tb中，甚至在Y型沸石中，依据上述规律都观察到了几种不同价态镧系离子共存同一体系。

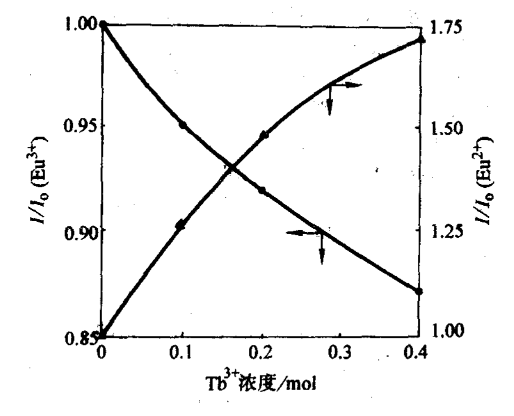


图18.4-15 $SrMgF_4$:Eu，Ce中Eu^{3+}和Eu^{2+}的发射强度与Ce^{3+}掺杂浓度关系

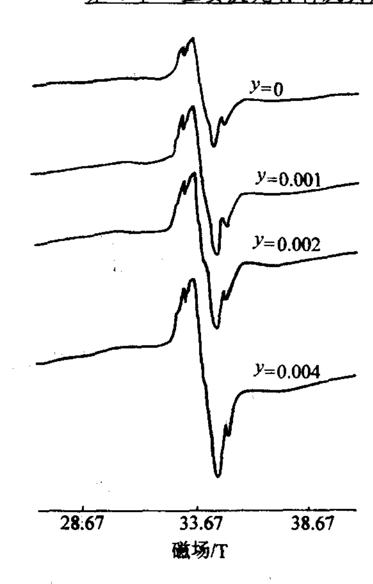


图18.4-16 $SrMgF_4$:Eu，yTb中Eu^{2+}的顺磁信号

稀土三基色发光材料，通常是在三种不同基质中分别掺入Eu^{3+}、Tb^{3+}和Eu^{2+}后，经多步工艺过程制备而成。其中Eu^{2+}是Eu^{3+}还原制得的。如果利用Eu^{3+}和Tb^{3+}电子组态具有共轭性特点，在单一基质中双掺Eu^{3+}和Tb^{3+}，则不需通过任何还原工艺过程，由$Eu^{3+}\rightarrow Tb^{3+}$之间电子转移就可得到蓝光发射的$Eu^{2+}$与产生红光发射的$Eu^{3+}$以及产生绿光发射的$Tb^{3+}$共存一体的所谓单基双掺稀土三基色荧光体系。迄今，已设计并合成出了一系列单基双掺稀土三基色荧光体系。

图18.4-17示出了$Sr_{2-x}Ca_xB_5O_9Cl$:Eu，Tb荧光体在254 nm紫外光激发下的荧光发射光谱。紫外灯光下呈现白光发射。

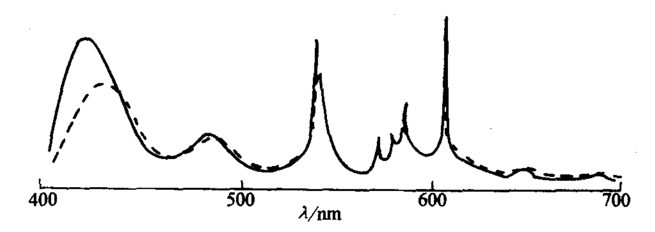


图18.4-17 $Sr_{2-x}Ca_xB_5O_9Cl$:Eu，Tb的荧光发射
（实线 $\lambda_{exc}=254$ nm，虚线 $\lambda_{exc}=365$ nm）

(5) 异常价态镧系离子的光谱特性

二价镧系离子（Ln^{2+}）激发态，一般有两种构成方式，即$4f^n$内层结构和$4f^{n-1}5d^1$耦合态，如$Gd^{2+}4f^75d^1$。Ln^{2+}的耦合态构型特点是5d电子裸露于外层，受外场环境影响严重，因此激发态到基态跃迁发射$4f^{n-1}5d^1\rightarrow4f^n$（即f→d跃迁）是宽带谱，谱带峰位置随基质组成、结构及其他特性改变而产生明显变化。Ln^{2+}的4f内层电子构型与其相邻的下一个三价镧系离子（Ln^{3+}）相同，f电子数目相等，如Sm^{2+}与Eu^{3+}，同为$4f^6$；Eu^{2+}和Gd^{3+}，同为$4f^7$；Yb^{2+}与Lu^{3+}，同为$4f^{14}$。但与Ln^{3+}相比，Ln^{2+}的激发态能级间距被压缩，最低激发态能量降低，谱带红移。这一特性使价态不同但组态相同的两种不同镧系离子，电子跃迁归属、光谱特征以及某些物理参数都变得相近。例如Eu^{2+}，f内层激发态$4f^7(^6P_J)$，其最低能级到基态的跃迁发射，$4f^7(^6P_{7/2})\rightarrow4f^7(^8S_{7/2})$（简称f→f跃迁发射），呈线状，峰值位于360 nm附近，比相邻的下一个三价镧系离子Gd^{3+}的相应发射能级的能量低大约1.2倍，发射峰位红移到360 nm附近。Ln^{2+}的这

些光谱特性对新材料设计和材料物性研究十分有用。

四价镧系离子与其前一个三价镧系离子具有相同f电子数目，如 Ce^{4+} 与 La^{3+}、Pr^{4+} 与 Ce^{3+}、Tb^{4+} 与 Gd^{3+} 等。它们的电荷迁移带能量都很低，往往吸收光谱带移到可见区，如 Ce^{4+} 电荷迁移吸收带延伸到450 nm。Tb^{4+} 的最大电荷迁移吸收带也位于430 nm附近。

异常价态镧系离子的价态稳定性明显影响其光谱特性，而影响异常价态稳定性的因素很多，重要的影响因素是基质晶体结构。制备出纯的异常价态镧系离子化合物是必要的。实验证明，氩气流中两次高温（1 100～1 200℃）还原可制得单相 EuF_2 和 YbF_3。四次还原可获得单相 SmF_2（图18.4-18）。异常价态镧系离子稳定性与其在基质中所处格位的能带结构密切相关，如 Eu^{2+} 或 Sm^{2+} 掺杂的碱土金属复合氟化物，晶格能越小，则基质导带底与镧系离子基态能级之间能量差越大，Ln^{2+} 越稳定，受激发时越不容易产生光电离。但碱土金属二元氟化物（如 MF_2，M：Ca，Sr，Ba），镧系离子掺入后基质晶格能产生的变化则会成为影响价态稳定性的主要因素。图18.4-19给出了 MF_2：Ln（M：Ca，Sr，Ba；Ln：Sm，Eu）中镧系离子价态与基质能带相关性。

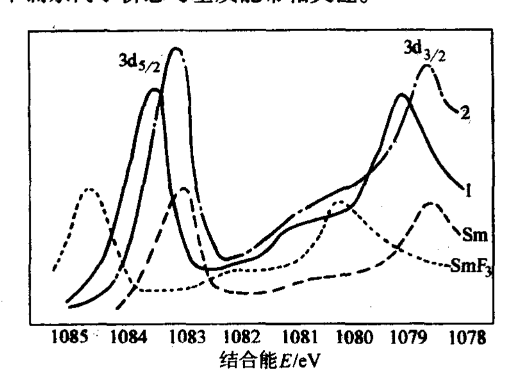


图18.4-18 SmF_3，Sm及还原样品的XPS
1—还原两次；2—还原四次

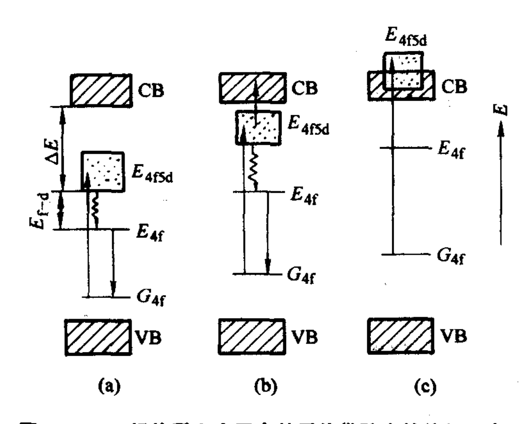


图18.4-19 低价稀土离子在基质能带隙中的能级示意图
VB—价带，CB—导带，G_{4f}—4f基态，
E_{4f}—4f激发态，E_{4f5d}—4f5d激发态

基质中 Sm^{2+} 价态稳定性决定于 Sm^{2+} 离子最低激发态与基质导带底之间的能量差。如果差值足够大，稳定性会增强。否则，Sm^{2+} 受激发时将发生价态改变。如图18.4-19给出的能带模型所示，$4f^55d^1$ 最低能级与基质导带底之间相对距离可分为三种情况：①$4f^55d^1$ 态与导带底之间能量差 ΔE 较大［见图18.4-19a］，$\Delta E \gg E_{f-d}$（E_{f-d} 为4f能级激发态与 $4f^55d^1$ 之间的能量差），此时 $4f^55d^1$ 态的去激活过程主要是弛豫到4f能级激发态的发射能级，而 $4f^55d^1$ 态的再吸收或自电离概率很小，因此 Sm^{2+} 能稳定存在。Sm^{2+} 激活的 $KMgF_3$ 和 $BaBeF_4$ 属于这种情况。同理，Eu^{2+} 激活的 CaF_2 和 $KCaF_3$ 也属于这类情况。②$\Delta E \approx E_{f-d}$ 或 $\Delta E < E_{f-d}$，此时 $4f^55d^1$ 态的自电离与驰豫到4f激发能级的两种过程竞争，因此 Sm^{2+} 与 Sm^{3+} 共存。$SrMgF_3$：Sm 属于这种情况，BaF_2：Eu 也属于这种情况。实验已证明，BaF_2 中有部分铕离子价态升高变成+3［如图18.4-19b所示］。③$\Delta E<0$，即 $4f^55d^1$ 态进入导带［如图18.4-19c所示］。此时，Sm^{2+} 受激发时产生光电离而不出现特征发光，或在高温反应合成样品中 Sm^{2+} 就已电离。因此只以+3状态存在。Sm^{2+} 在 $KCaF_3$、$CaBeF_4$、$SrBeF_4$ 基质中就是如此。这一模型，通过理论分析可进一步得到验证

$$E_{PI} = I_3 - E_m - \Delta E_m - E_{pol} - E_A$$

式中，E_{PI} 为光电离阈值；I_3 为二价镧系离子第三电离能；E_m 为未掺杂的基质晶体中阳离子格位负静电势（与Madelung能量有关）；ΔE_m 为掺入二价镧系离子后 E_m 的校正值；E_{pol} 为从格位移开一个电子形成的极化能；E_A 为晶体的电子亲合能。通常 E_{pol} 和 E_A 极小，可以忽略。实验结果证明，对于 MeF_2（Me：Ca，Sr，Ba），ΔE_m 是影响 E_{PI} 的主要因素

$$\Delta E_m = -C[\Delta R/(R_{IL}R_{ML})]$$

$$\Delta R = R_{IL} - R_{ML} \approx 0.7(\gamma_I - \gamma_M)$$

式中，C 为常数；R_{IL}、R_{ML} 分别为掺杂离子及被取代阳离子与阴离子间距离；γ_I、γ_M 分别为掺杂离子和被取代离子的半径。

随 γ_M 增大，ΔR 变小，ΔE_m 变大，故 E_{pol} 变小。即表明 Sm^{2+} 在 MeF_2（M：Ca，Sr，Ba）中随 $Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$ 半径增大，稳定性变差。相反，对 MeF_2—MgF_2 体系中，由于中间 Mg^{2+} 的存在，稀土离子对Me的取代所造成的晶格能的变化随 ΔE_m 较小，而 E_m 成为了影响 E_{pol} 变化的主要因素

$$E_m = C\frac{Z^+Z^-e^2}{r_0}$$

式中，C 为常数；Z^+、Z^- 分别为阴、阳离子所带电荷。r^+、r^- 分别为阳、阴离子半径。随 r^+ 增大，r_0 变大，即 E_m 变小，E_{pol} 变大。因此，Sm^{2+} 在 MeF_2—MgF_2 中随 $Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$ 增大，稳定性增强。

（6）能量传递和浓度猝灭

镧系离子激活的发光材料，主要的能量传递方式是共振传递，即两个中心处于近场力相互作用之中，一个激发态中心将能量传递给另一个中心而从激发态返回到基态，接受能量的中心则从基态上升到激发态。以这种传递方式传递能量，两个中心的距离约为10 nm。相同两个离子靠近时，其距离十分之几纳米传递效率最高。当激活离子浓度增大，促进了非辐射跃迁过程，会引起浓度猝灭。能量传递和浓度猝灭两种过程的竞争结果，对于三价镧系离子掺杂浓度必须有一个最佳值，一般为1%～5%。但化学计量荧光体，如 NdP_5O_{14}，由于Nd占据的格位之间距离大（0.56 nm），即使高浓度下也有高发光效率。

两种不同离子之间，如果能级匹配，也可以产生能量传递。这种传递同样既可导致发光增强（如 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$），也可以导致发光猝灭（如 $Eu^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$）。由于高浓度下存在交叉弛豫过程，$Eu^{3+}$ 的发射光谱与 Tb^{3+} 一样也会产生浓度猝灭。

$$^5D_1(Eu^{3+}) + {}^7F_0(Eu^{3+}) \rightarrow {}^5D_0(Eu^{3+}) + {}^7F_6(Eu^{3+})$$

$$^5D_3(Tb^{3+}) + {}^7F_6(Tb^{3+}) \rightarrow {}^5D_4(Tb^{3+}) + {}^7F_0(Tb^{3+})$$

（7）镧系离子的发光

1）Ce^{3+}（$4f^1$）　Ce^{3+} 的发射带属于 $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 和 $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$。存在两个劈裂峰的宽带，发射波长处于近紫外和绿色区域。但在纳米尺寸 BaF_2 基质中 Ce^{3+} 仅是一个带，带峰位



于 360 nm 附近。低温时可分辨出振动的精细结构。Dorenbos 等系统地总结了 Ce^{3+} 离子在氟化物和氯化物中 5d 组态能级重心的移动规律，并提出了镧系离子 $4f^{n-1}5d$ 组态能级重心移动与基质共价性、阴离子极化率、阳离子元素电负性之间的相关性，如图 18.4-20 和图 18.4-21 所示。

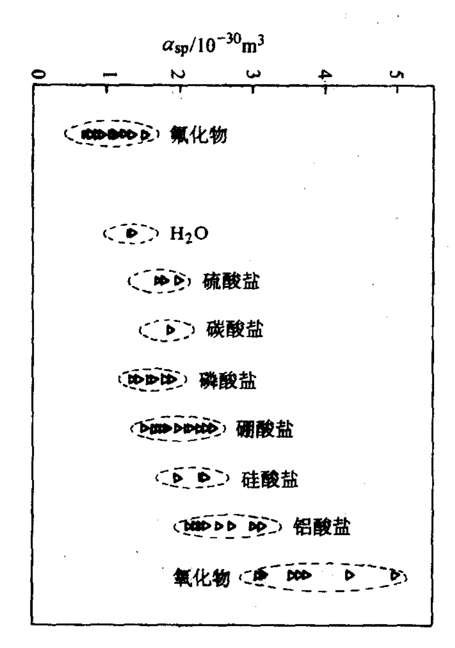


图 18.4-20　氟化物和氧化物中阴离子的光谱极化率（α_{sp}）

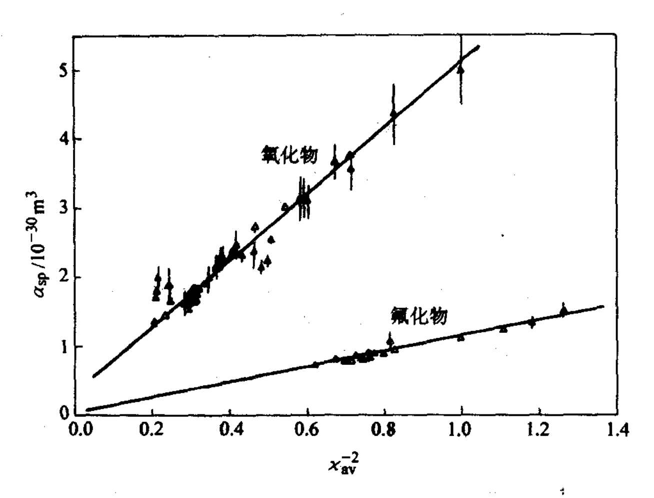


图 18.4-21　光谱极化率（α_{sp}）与阳离子元素平均电负性负二次方（χ_{av}^{-2}）之间的关系

由于 Ce^{3+} 发射波长短，作为激活离子被用于寻找蓝光发射长余辉荧光材料。由于 $5d^1$ 和 $4f^1$ 态是自旋双重态，d→f 跃迁既是奇偶允许的，也是自旋允许的，故衰减时间短，常被用于飞点扫描管的荧光屏。由于在大多数基质中 Ce^{3+} 的发射能级位于紫外区，所以 Ce^{3+} 也更多地被用作其他镧系离子的敏化剂，如 $Ce^{3+}\rightarrow Tb^{3+}$、$Ce^{3+}\rightarrow Eu^{2+}$ 等。特别是 Eu^{2+} 的 f→f 跃迁线状发射，通过 Ce^{3+} 对 Eu^{2+} 的能量传递会明显增强。例如在 $BaLiF_3$: Eu，Ce 中，Eu^{2+} 的 $4f^7$ 最低激发态 $^6P_{7/2}$ 能级比最低 $4f^65d^1$ 态高大约 800 cm^{-1}，可同时观察到 Eu^{2+} 的 $4f^7$（$^6P_{7/2}$）→$4f^7$（$^8S_{7/2}$）（f→f）跃迁线状发射和 $4f^65d^1\rightarrow 4f^7$（$^8S_{7/2}$）（d→f）跃迁带发射。线发射峰值位于 359 nm 附近。激发波长最强中心位于约 319 nm。体系中 Ce^{3+} 最强发射中心位于约 328 nm。因此 Ce^{3+} 的 $4f^1$ 电子被激发到激发态（约 39 800 cm^{-1}），然后通过弛豫下降至低能态（约 31 600 cm^{-1}），并传递给 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1$ 低能态（约 31 250 cm^{-1}），使 Eu^{2+} 发射增强。$BaLiF_3$: Ce，Eu 中 $Ce^{3+}\rightarrow Eu^{2+}$ 能量传递几率约为 5.9×10^{11} s^{-1}。能量传递的临界距离 $R_c=2.5$ nm。$Ce^{3+}\rightarrow Eu^{2+}$ 能量传递，在 $KMgF_3$: Ce，Eu 及 BaY_2F_8 : Ce，Eu 等体系中也都被观察到。图 18.4-22 示出复合氟化物中 Ce^{3+}、Eu^{2+} 双掺体系的能量传递过程。

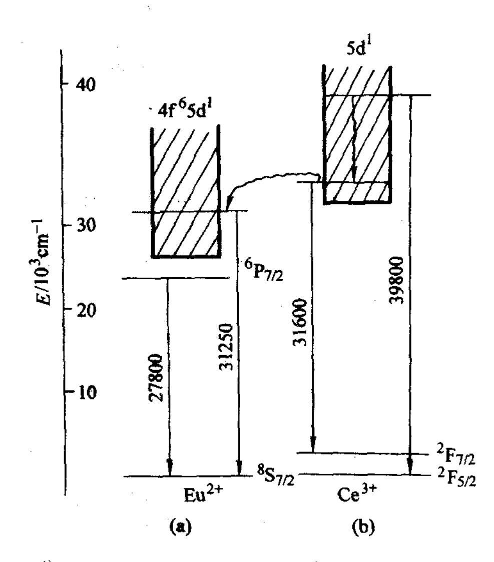


图 18.4-22　$BLiF_3$: Eu，Ce 中 Eu^{2+} 与 Ce^{3+} 的能级和能量传递

2）Pr^{3+}（$4f^2$）　Pr^{3+} 离子的发射特性受基质晶格环境影响，即基态和 4f5d 的激发态平衡位置之差决定发光颜色。红光发射源于 $^1D_2$ 能级，绿光源于 $^3P_0$ 能级，蓝光源于 $^1S_0$ 能级，紫外发射源于 4f5d 态。当受到真空紫外光（185 nm）激发（或阴极射线激发），某些氟化物基质，如 YF_3，LaF_3 和 $NaYF_4$ 中，Pr^{3+} 由基态 $^3H_4$ 激发到 4f5d 态，再由 4f5d 能态非辐射弛豫到 $^1S_0$，通过双光子发射返回基态。光子级联发射的结果，可使发光量子效率达到 140%。但在强晶体场环境中，4f5d 态位于 $^1S_0$ 能级以下，量子裁剪不会实现，如 $LiYF_4$: Pr 或 YPO_4 : Pr。但在真空紫外（185 nm）激发下，却可观察到紫外发射（见图 18.4-23）。具有高配位数的含氧化物（如 CN = 10 或 12），晶场强度减弱，也实现了 Pr^{3+} 的量子裁剪，如 $SrAl_{12}O_{19}$: Pr^{3+}、LaB_3O_6 : Pr 和 $LaMgB_5O_{10}$: Pr^{3+}。尽管量子效率未超过 1，但却观察到了光子级联发射。两条主要发射谱线的波长是 610 nm 和 410 nm。在 $LnBaB_9O_{16}$: Pr^{3+}（Ln : La，Y）中获得了同样实验结果。

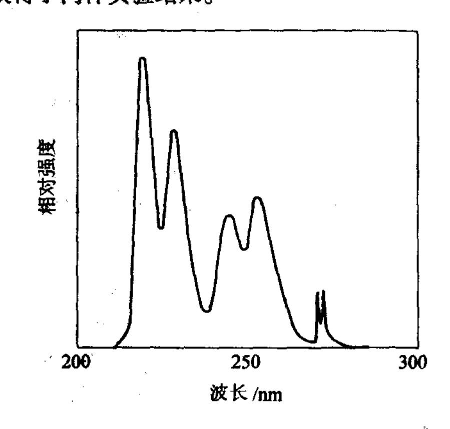


图 18.4-23　$LiYF_4$: Pr^{3+} 在 185 nm 激发下的发射光谱



3) Nd^{3+} $(4f^3)$和Nd^{4+} $(4f^2)$　Nd^{3+}激活的激光材料输出波长1.06 μm，主要有各类晶体（$Y_3Al_5O_{12}$:Nd，YAG:Nd等）、钕玻璃和无机液体激光工作物质。在Nd^{3+}激活的晶体或玻璃激光材料中，在强泵浦的紫外光作用下，Fe^{3+}会被还原成Fe^{2+}。Fe^{2+}是主要的有害杂质之一，因其在1.1 μm附近有较宽的吸收带，会严重猝灭Nd^{3+}的1.06 μm激光输出。但实验结果证明，在Nd^{3+}激活的无机液体激光工作物质$POCl_3$—$ZrCl_4$—Nd$(CF_3COO)_3$体系中，无Fe^{2+}存在。因为主要溶剂$POCl_3$是一种强氧化剂，即使体系中Fe^{3+}含量高达10^2摩尔时，氙灯辐照后仍检测不出Fe^{2+}的存在。表明无机液体激光工作物质中，铁不是主要有害杂质。

关于Nd^{4+}发光，仅见报道有Cs_3NdF_7一种复合氟化物，发射波长为415 nm，515 nm，550 nm和750 nm。

4) Sm^{3+} $(4f^5)$与Sm^{2+} $(4f^6)$　Sm^{3+}的发射波长为610 nm和650 nm，分别来源于$^4G_{5/2}\to{}^6H_{7/2}$和$^4G_{5/2}\to{}^6H_{9/2}$跃迁。最新报道，Y_2O_2S:Sm经可见光或紫外光辐照，具有明显长余辉特性，呈现出橙红色发光。

Sm^{2+}的电子组态为［Xe］$4f^6$，基态为$^7F_0$。激发态构成为$4f^6$（最低能级为$^5D_0$）和$4f^55d^1$。通常情况下，$^5D_0$能级位于$4f^5d^1$态以下，因此，一般基质中观察到的多是Sm^{2+}的$^5D_J\to{}^7F_J$锐线发射。峰值位于680.3 nm、694.4、721.5 nm。低温下，甚至可以观察到$^5D_1$、$^5D_2$、$^5D_3$的发射（见图18.4-24）。只有在少数特定基质中，Sm^{2+}的4f5d态位于$4f^6$的最低能级$^5D_0$之下，才有可能观察到5d→4f跃迁带发射，如CaF_2:Sm^{2+}中Sm^{2+}的发射带，最强中心位于729 nm。

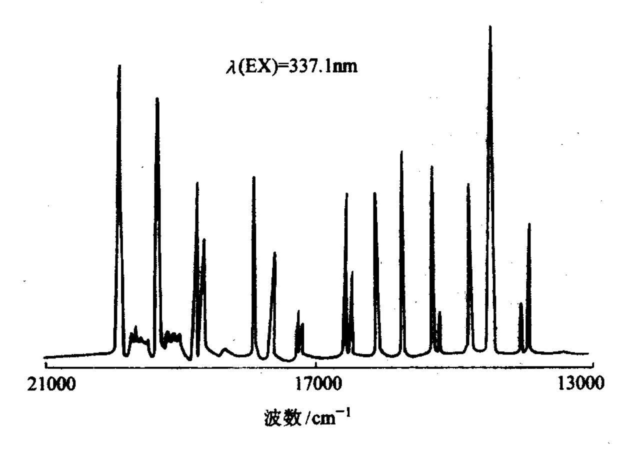


图18.4-24　$KMgF_3$:Sm^{2+}的发射光谱
（77 K氮分子激光激发）

用作激活离子，Sm^{2+}能否稳定存在，与其所处基质格位环境密切相关，如图18.4-19及给出的相关能带模型所示，在MF_2（M:Ca，Sr，Ba）中Sm^{2+}的稳定性随M^{2+}半径增大而变弱，在MF_2-MgF_3中Sm^{2+}的稳定性却随M^{2+}半径增大而增加。在$KCaF_3$中仅能以Sm^{3+}形式存在，而在$KMgF_3$中只能观察到Sm^{2+}的发射。在$MBeF_4$及$MAlF_5$中，当M = Ca时，体系中只能观察到Sm^{3+}的发射；M = Sr时，Sm^{2+}和Sm^{3+}发射谱都可观察到，M = Ba时，体系中仅能观察到Sm^{2+}的黄光发射。

5) Eu^{3+} $(4f^6)$　Eu^{3+}作为激活离子，研究得最为深入。YVO_4:Eu，Y_2O_2S:Eu和Y_2O_3:Eu等是最有代表性的红光发射荧光体。常用Eu^{3+}作为典型三价镧系离子来讨论跃迁与发射、光谱特性、电荷迁移带以及能量传递等。

Eu^{3+}的$4f^55d^1$态处于非常高的能级位置，f→f禁戒跃迁难以借助f→d跃迁给出很强吸收，而是通过基质晶格吸收或处于低能位置的电荷迁移带吸收。图18.4-25给出了Y_2O_2S中Eu^{3+}的$4f^7$能级及电荷迁移态。可以看出，Eu^{3+}的电荷迁移带位于30 000 cm^{-1}（因S的电负性比O小，故在硫氧化钇中比在大多数氧化物中Eu^{3+}的电荷迁移带能位低）。电荷迁移态和^5D $(4f^6)$能级之间的相关性，是通过电荷迁移态直接传输能量到^5D能级体现的，即在Y_2O_2S:Eu中Eu^{3+}被激发到$^5L_7$或$^5D_3$能级，则会观察到由$^5D_3$、$^5D_2$、$^5D_1$和$^5D_0$的发射。如果激发到电荷迁移态或$^5D_2$能级，则只能观察到由$^5D_2$、$^5D_1$和$^5D_0$的发射。这意味着电荷迁移态激发可越过$^5L_7$和$^5D_3$能级，可直接传输到$^5D_2$能级。^5D各能级的温度猝灭效应显著，热猝灭从^5D能级跃迁到电荷迁移态随即返回到更低的^5D能级过程中产生。在Y_2O_2S:Eu^{3+}中，电荷迁移态相当低，这样的跃迁成了允许跃迁。由电荷迁移态到^5D能级的能量传递速率约为10^{11} ~ 10^{12} s^{-1}，因此观察不到从电荷迁移态产生发光。应当指出的是，电荷迁移态在氟化物中比氧化物中能量高，$^5D_0\to{}^7F_2$电偶极跃迁发射强度明显降低。

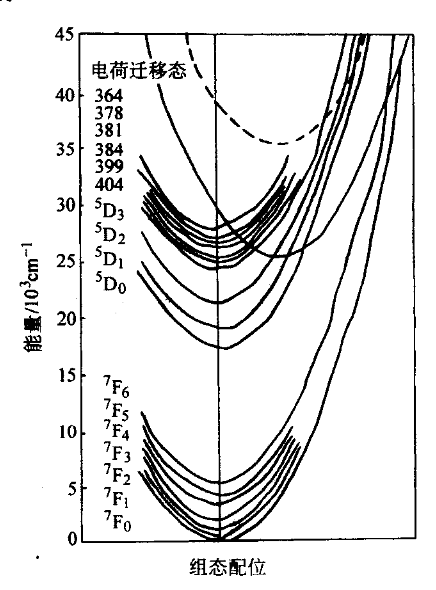


图18.4-25　Y_2O_2S中Eu^{3+}离子的$4f^7$和电荷迁移态（CTS）位形坐标图
（点连线定性表明许多氧化物基质中CTS的较高位置。$^5D_3$上面的4f态从$^7F_0$开始由其吸收波长查出）

关于Eu^{3+}能量传递研究，特别应当提到，$LiGdF_4$:Eu中通过能量转换实现量子裁剪，使发光量子效率达到195%。所谓量子裁剪是指一个真空紫外（VUV）光子能量被敏化剂Gd^{3+}吸收，然后通过二步传递给一个Eu^{3+}离子：首先一个Eu^{3+}通过交叉弛豫被激发发出一个可见光子，然后，剩余的能量通过$Gd^{3+}\to Eu^{3+}$能量传递，使另一个Eu^{3+}离子产生粒子聚居，在可见区再发出一个光子。这样二步传递能量产生的发射，理论上量子效率可达200%。图18.4-26给出了$LiGdF_4$:Eu^{3+}量子裁剪的过程示意图。

6) Eu^{2+} $(4f^7)$　与Sm^{2+}相反，通常条件下，Eu^{2+}的4f能级最低激发态^6P_J位于$4f^65d^1$以上，观察到的Eu^{2+}发射是宽带，并且最强中心位置受环境强烈影响。Dorenbos详细考察了氟化物、卤化物、硫化物、硒化物和氮化物等300余种无机化合物中Eu^{2+} $4f^7\to 4f^65d$跃迁吸收、激发、反射光谱和$4f^65d\to 4f^7$跃迁发射光谱。系统地给出了Eu^{2+}的发射波长、带宽、红移、吸收波长和Stokes位移以及f→d跃迁吸收能量和d→f跃迁发射能量，见表18.4-7。当^6P_J能级位于$4f^65d^1$态下限以下，或两者之间相距很近（如2 000 cm^{-1}左右）时，则会观察到Eu^{2+}的线状发射，见表18.4-8。要满足

这样条件，Eu^{2+} 必须处于晶场强度弱的强离子性基质格位中。宏观上如何判断哪些基质具备这样条件，许多研究工作为此提供了判据。

在掺 Eu^{2+} 的复合氟化物中，Eu^{2+} 占据基质中原子电负性小于或等于 1.0 的阳离子格位。如果基质化合物中几种阳离子的原子电负性均小于或等于 1.0 时，则 Eu^{2+} 占据其中与其等电荷的那个阳离子格位。如在 $KMgF_3$ 中，Eu^{2+} 占据 K^+（$\chi_p=0.80$）格位，在 $KCaF_3$ 中占据 Ca^{2+}（$\chi_p=1.0$）格位，在 $BaLiF_3$ 中则占据 Ba^{2+}（$\chi_p=0.90$; Li, $\chi_p=0.95$）格位等。在上述格位取代规则基础上，对 Eu^{2+} 产生 f→f 跃迁线发射有如下判据。

① 如果被占据格位的阳离子其原子电负性小于 1.0，则 Eu^{2+} 的荧光光谱结构中一定能观察到 f→f 跃迁线发射峰。如在 $KBeF_3$、$RbGaF_4$、$BaAlF_5$ 及 $BaSiF_6$ 中都有 360 nm 附近线状发射。

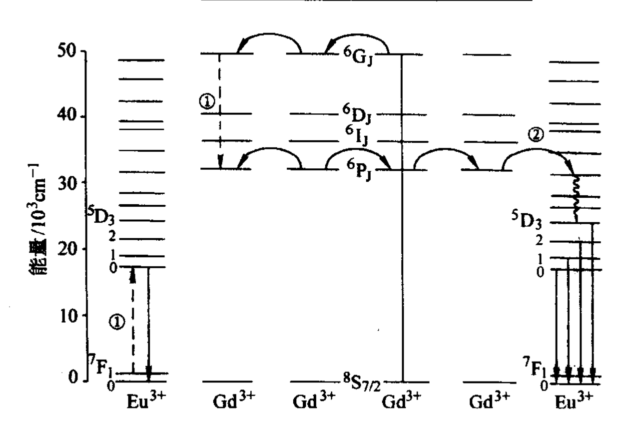


图 18.4-26 $LiGdF_4$:Eu 双光子发射过程
说明：图中①表示 Eu^{3+} 的吸收与发射
图中②表示 $Gd^{3+}\to Eu^{3+}$ 能量传递

表 18.4-7 无机化合物中 Eu^{2+} 的 $4f^7\to4f^6$ [^7Fo] 5d 吸收（λ_{abs}）、d→f 发射（λ_{em}^{df}）及其带宽 Γ

化合物	λ_{abs} /nm	λ_{em}^{df} /nm	Γ (293) /cm⁻¹	λ_{anom} /nm	D (2+, A) /cm⁻¹	ΔE /cm⁻¹	ΔS (2+, A) /cm⁻¹
Free ion	295				148		
氟化物							
KF	≈382	427			7 998	500	2 759
NaF	≈375	422	3 400		7 333	1 000	2 970
$BaSiF_6$	307			ff	1 395	1 063	
α-$BaAlF_5$	345	360		ff	5 014	840	1 208
α-$BaCaAlF_7$	332	356		ff	3 880	907	2 031
$Ba_3Al_2F_{12}$	333			ff	3 970	451	
$BaBeF_4$	342	378	2 940	ff	4 760	855	2 785
$Ba_2Mg_3F_{10}$		403		ff			
$Ba_2Mg_3F_{10}$	340	361		ff	4 588	433	1 711
$BaMgF_4$	355	415	2 460	ff	5 831	397	4 073
BaF_2	382	403	2 900	590	7 971	300	1 364
$LiBaAlF_6$		361	3 050	ff			
$BaLiF_3$	333		(3 020) (270 K)	ff, 410	3 966	300	(5 640)
$SrSiF_6$	305			ff	1 213	1 290	
$SrAlF_5$	339	362	1 150	ff	4 550	650	1 918
Sr_2AlF_7		390	3 290				
α-$SrCaAlF_7$		360	2 460	ff			
β-$SrCaAlF_7$		393	4 700	ff			
γ-$SrCaAlF_7$		387	5 000	ff			
β-$SrBeF_4$	323	373	3 440	ff	3 040	1 246	4 150
γ-$SrBeF_4$	336	373	2 300	ff	4 238	797	2 952
$SrMgF_4$	394	427	2 870 (77 K)		8 619	451	1 962
$EuMgF_4$	385	437	2 620		8 026	675	3 091
SrF_2	393	416	2 230		8 344	600	1 343
EuF_2	400				9 000	313	
$CsSrF_3$: (Sr)		426	2 970				
$RbSrF_3$: (Sr)		424					
$LiSrAlF_6$: Yb^{2+}					5 435		
α-$CaAlF_5$		387	2 500				
β-$CaAlF_5$		385	2 050				
Ca_2AlF_7		400	2 500				
$CaBeF_4$	364	390	2 430		6 527	528	1 832
$CaMgF_4$	400	430	1 460		9 000	625	1 744
CaF_2	405	424	1 680		9 099	500	1 047
CdF_2	407			xx	9 430	241	
$CsCaF_3$: (Ca)	425		(4 800)	510	10 471	554	(3 922)
$RbCaF_3$: (Ca)	400	461	1 970		9 000	500	3 308

续表 18.4-7

化合物	λ_{abs} /nm	λ_{em}^{df} /nm	Γ (293) /cm^{-1}	λ_{anom} /nm	D (2+, A) /cm^{-1}	ΔE /cm^{-1}	ΔS (2+, A) /cm^{-1}
$KCaF_3$:(K)	310				1 742	1 561	
$KCaF_3$:(Ca)	382	431	1 710		7 822	548	2 976
$LCaAlF_6$	354	371	1 200		5 593	500	1 294
MgF_2	410	438	2 294		9 846	400	1 559
$CsMgF_3$:(Cs)		360		ff			
$RbMgF_3$:(Rb)	340	365	2 500 (580 K)	ff, 405	4 588	865	2 010
$KMgF_3$:(K)	308	342		ff	1 668	600	3 228
$NaMgF_3$:(Na)	325	365		ff	3 452	500	3 372
$LiMgAlF_6$	355			ff	5 831	793	
BaY_2F_8:(Ba)	325			ff	3 231	947	
$BaCaLu_2F_{10}$:(Ca)	380	401	2 015		7 684	693	1 378
氯化物							
$Ba_{12}F_{19}Cl_5$	364	440	3 000		6 527	604	4 745
BaFCl	338	387	2 000	ff	4 584	400	3 746
$Ba_{12}F_{19}Cl_5$	364	440	3 000	ff	6 527	604	4 745
SrFCl	338	388	2 433	ff	4 488	400	3 813
EuFCl		417	3 280	ff			
CaFCl	355	396	2 030	ff	5 196	600	2 916
CsCl	404	441	1 700		9 248	490	2 077
RbCl	389	417			8 548	400	1 726
KCl	400	423	1 200		9 052	400	1 397
NaCl	410	427	1 200		9 804	500	1 059
LiCl		424	2 420				
α-$BaCl_2$	377	398	1 980	ff	7 357	400	1 640
γ-$BaZnCl_4$		399	850 (150 K)				
cubic-$SrCl_2$	394	410	1 070		8 624	400	1 002
orth.rh.-$EuCl_2$		413	2 290				
$SrZnCl_4$		404	870 (200 K)				
$CaCl_2$	395	429	1 080		8 684	513	2 006
$LaCl_3$		409	1 000				
溴化物							
BaFBr	355	391	1 820		5 831	952	2 594
SrFBr:Yb^{2+}					6 511	700	
EuFBr	380	393	1 560		7 684	693	870
CaFBr:Yb^{2+}					8 526	700	
CsBr	420	441	1 390		10 190	850	1 134
RbBr	393	416	1 160		8 555	324	1 407
KBr	395	425	1 200		9 078	400	1 737
NaBr	410	429	1 080		9 752	400	1 080
$BaBr_2$	385	407	1 900		7 727	423	1 400
$SrBr_2$		411	1 340				
$EuBr_2$		421	1 240				
$CaBr_2$		433	1 450				
$CsCdBr_3$	454	476	1 500		11 974	388	1 018
Rb_2ZnBr_4	415	435	1 090 (4 K)		9 904	581	1 108
碘化物							
CsI	418	447	1 300			401	1 552
RbI	≈387	426			8 160		
KI	400	432	1 320		9 465	400	1 813
NaI	412	439	1 330		10 247	700	1 493
SrI_2		431	1 480				
EuI_2		435	1 460				
$CsEu_2I_5$		440	1 290		9 737	600	
$CsEuI_3$		449	1 400				
$RbEu_2I_5$		443	1 460		9 737	600	
$RbEuI_3$		459	1 380				



续表 18.4-7

化合物	λ_{abs} /nm	λ_{em}^{df} /nm	Γ (293) /cm^{-1}	λ_{anom} /nm	D (2+, A) /cm^{-1}	ΔE /cm^{-1}	ΔS (2+, A) /cm^{-1}
KEu_2I_5		447	1 450		9 862	600	
CaI_2	440	467	1 590		11 273	775	1 314
卤氧化物							
$Ba_5(PO_4)_3F$: (6h)		432	2 540	475			
$Sr_5(PO_4)_3F$: (6h)	405	438	1 800		9 309	914	1 860
$Ca_5(PO_4)_3F$: (6h)		448	2 020				
Sr_2LiSiO_4F	400		(3 980)	533	9 000	625	(6 238)
$Ba_5(PO_4)_3Cl$: (6h)	406	436	2 000		9 587	400	1 695
$Ba_5(PO_4)_3Cl$: (4f)	372	395			7 118	578	1 565
$Sr_5(PO_4)_3Cl$: (6h)	430	448	1 540		10 675	400	934
Ca_2PO_4Cl	410	445			10 266	900	1 918
$Ca_5(PO_4)_3Cl$: (6h)	418	454	1 640		10 077	458	1 897
Ca_2PO_4Cl	435	454	1 500		10 967	400	962
$Ba_2B_5O_9Cl$	393	401	590 (4 K)		8 561	453	520
$Ba_2B_5O_9Cl$	403	418	1 300		9 192	431	884
$Sr_2B_5O_9Cl$	408	418	710 (4 K)		9 379	400	598
$Sr_2B_5O_9Cl$	402	429	1 660		9 131	433	1 559
$Eu_2B_5O_9Cl$:	407	430	1 510		9 430	423	1 314
$Ca_2B_5O_9Cl$	405	428	990 (4 K)		9 309	427	1 300
$Ca_2B_5O_9Cl$:	426	452	1 970		10 531	386	1 320
$Ca_5(BO_3)_2Cl$		587					
$Ba_2Y(BO_3)_2Cl$		538	1 050 (4 K)	634			
$Sr_4Si_3O_8Cl_4$	440	500	2 670		11 273	517	2 727
$Sr_2SiO_3Cl_2$	410	490	3 110		9 610	416	3 982
$Eu_2SiO_3Cl_2$		505					
$Ba_5SiO_4Cl_6$	424	437	1 550		10 415	278	702
$Eu_5SiO_4Cl_6$	435	450	2 430		11 011	264	766
$Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2$	470	508	2 250		12 723	362	1 592
$Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2$	380	428	1 520		7 684	693	2 951
$Ca_3SiO_4Cl_2$	460	505	2 390		12 261	331	1 937
Ba_4OCl_6	410	452			9 610	714	2 266
$Sr_5(PO_4)_3Br$: (6h)	430	452	1 500		10 744	541	1 132
$Ba_2B_5O_9Br$	401	411	680 (4 K)		9 087	434	600
$Ba_2B_5O_9Br$	409	434	1 180 (4 K)		9 550	418	1 398
$Sr_2B_5O_9Br$	411	422			9 639	415	641
$Sr_2B_5O_9Br$	410	433	1 620		9 610	416	1 280
$Eu_2B_5O_9Br$	413	435	1 585		9 787	410	1 225
$Ca_2B_5O_9Br$	414	430	790 (4 K)		9 851	408	888
$Ca_2B_5O_9Br$	431	453	1 070 (4 K)		10 798	377	1 141
$Ba_5SiO_4Br_6$	427	441	1 810		10 581	274	743
Ba_4OBr_6	410	454	1 500		9 610	714	2 364
Sr_4OBr_6	410	450			9 610	714	2 168
硫酸盐							
Cs_2SO_4	378		(5 300)	450	7 545	700	(4 233)
Rb_2SO_4	370	396	2 106		6 973	730	1 775
K_2SO_4	360	405	2 100		6 222	926	3 086
$LiNaSO_4$	380	419	2 600		7 684	693	2 449
$BaSO_4$	342	374	1 850	ff	5 127	400	2 502
$BaMg(SO_4)_2$	332	361		ff	3 880	454	2 420
$SrSO_4$	343	376	1 850	ff	5 146	400	2 559
$CaSO_4$	379	386	940		7 427	500	478
$K_2Ca_2(SO_4)_3$	389	438	2 850		8 293	529	2 876
$K_2Ca_2(SO_4)_3$	350	388	2 050		5 429	653	2 798
$MgSO_4$	345	378	2 280	ff	5 014	420	2 530

续表 18.4-7

化合物	λ_{abs} /nm	λ_{em}^{df} /nm	Γ (293) /cm^{-1}	λ_{anom} /nm	D (2+, A) /cm^{-1}	ΔE /cm^{-1}	ΔS (2+, A) /cm^{-1}
碳酸盐							
calcite-$CaCO_3$	420	450			10 190	567	1 587
磷酸盐							
$Ba(PO_3)_2$		375	2 200				
[HT-phase] -$Ba_3P_4O_{13}$			(5 600)	438			
[LT-phase] -$Ba_3P_4O_{13}$			(5 700)	570			
$Ba_2MgP_4O_{13}$		403	1 730				
$BaMgP_2O_7$		402	2 780				
$BaCaP_2O_7$		435					
$BaSrP_2O_7$		435					
α-$Ba_2P_2O_7$		406	1 940				
δ-$Ba_2P_2O_7$				xx			
$Sr_3P_4O_{13}$		415	3 490				
$Sr_2Mg_3P_4O_{15}$		440					
$SrMgP_2O_7$		394	1 610				
α-$Sr_2P_2O_7$	410	420	1 900		9 608	500	581
α-$Ca_2P_2O_7$		418	1 650				
β-$Ca_2P_2O_7$		424	2 170				
$Mg_2P_2O_7$		424					
$Ba_2Mg(PO_4)_2$			(4 320)	585			
$BaMg_2(PO_4)_2$		418	4 410				
$Ba_2Ca(PO_4)_2$		463	(2 240)	520			
$Ba_3(PO_4)_2$		405					
$Ba_3(PO_4)_2$		425					
$KBaPO_4$	386	420	1 700		8 093	537	2 097
$NaBaPO_4$		440	3 620				
$LiBaPO_4$		483	3 640				
$SrMg_2(PO_4)_2$		410	2 800				
$Sr_3(PO_4)_2$	367	400	1 270 (4 K)		7 414	700	2 248
$Sr_3(PO_4)_2$		422	2 200				
$KSrPO_4$	392	428	1 890		8 490	521	2 146
$NaSrPO_4$		455	5 800				
$LiSrPO_4$		470	3 170				
α-$Ca_3(PO_4)_2$			(4 660)	484			
β-$Ca_3(PO_4)_2$		411	2 650				
$Ca_3Mg_3(PO_4)_4$	410	436	3 170		9 610	595	1 454
$KCaPO_4$		485	4 680				
$NaCaPO_4$		505	3 060				
$LiCaPO_4$		485	3 500				
$Mg_3(PO_4)_2$		425	2 600				
$Sr_5(PO_4)_3OH$: (6h)	416	447	1 560		9 962	404	1 667
硼酸盐							
BaB_8O_{13}	360	390	1 900		5 672	350	2 137
$BaNaB_9O_{15}$		417					
$BaLIB_9O_{15}$		383					
SrB_6O_{10}	370	387	1 570		6 973	877	1 187
SrB_4O_7	356	367	1 420	ff	5 682	700	1 025
EuB_4O_7		370					
$SrLiB_9O_{15}$		385					
$Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$	390	455	2 400		8 359	1 315	3 663
$Ba_2Ca(B_3O_6)_2$		450		495			
$Ba_2Mg(B_3O_6)_2$	390	425	1 880	476	8 359	986	2 112



续表 18.4-7

化合物	λ_{abs} /nm	λ_{em}^{df} /nm	Γ (293) /cm^{-1}	λ_{anom} /nm	D (2+, A) /cm^{-1}	ΔE /cm^{-1}	ΔS (2+, A) /cm^{-1}
$Ba_2LiB_5O_{10}$	375		(2 380) (4 K)	630	7 333	356	(10 794)
I-SrB_2O_4	420			xx	10 190	283	
I-CaB_2O_4	350	368	1 640	477	5 429	816	1 398
$Sr_2B_2O_5$				xx			
$BaBe_2(BO_3)_2$	345	393	1 360		5 014	840	3 540
$Ba_2Mg(BO_3)_2$	413		(3 790)	620	9 787	762	(7 766)
$Ba_2Ca(BO_3)_2$				521			
$BaLi(BO_3)$				510			
$Sr_3Al_6(BO_3)_8$	385	420	2 580		8 026	675	2 165
$Sr_2Mg(BO_3)_2$				590			
$Sr_3(BO_3)_2$	485		(4 000) (4 K)	578	13 381	425	(3 318)
$Ca_3(BO_3)_2$				xx			
$BaBPO_5$	365	381	2 300		6 603	901	1 151
$BaAl_3BO_7$	350	360	(5 100)	458	5 429	816	794
$SrAl_3BO_7$	345	400	3 515	ff	5 014	840	3 986
$SrBPO_5$	355	388	1 950		5 831	397	2 262
$SrAl_2B_2O_7$	398	409	1 030 (9 K)		8 874	189	676
$Sr_2Al_2B_2O_8$		415		529			
$CaAl_3BO_7$	350	420	3 480		5 429	816	4 762
$CaBPO_5$	375	403	1 700		7 333	1 070	1 853
硅酸盐							
$Ba_2Si_3O_8$				485			
$BaSi_2O_5$				520			
$BaZrSi_3O_9$	420	475	2 660		10 190	567	2 757
$BaSiO_3$				550			
α-$SrSiO_3$	410	440	1 830 (4 K)		9 610	297	1 663
α-$CaSiO_3$	427	465			10 581	274	1 914
$BaBe_2Si_2O_7$		374	1 790	ff			
$BaMg_2Si_2O_7$	380	400	1 720		7 684	485	1 316
$Ba_2MgSi_2O_7$	450	500	2 570		11 778	494	2 222
$Ba_2ZnSi_2O_7$		505					
$SrBe_2Si_2O_7$		360	1 860	ff			
$Sr_2MgSi_2O_7$	460	475	2 120		12 261	473	686
$Sr_2ZnSi_2O_7$		470					
$Ca_2MgSi_2O_7$	460	540	3 040		12 261	473	3 221
$BaAl_2(SiO_4)_2$	370	427	3 970		6 973	1 096	3 608
$BaMg(SiO_4)$	415	437	1 740	560	9 904	581	1 213
$Ba_3Mg(SiO_4)_2$	410	438	1 690		9 610	595	1 560
$Ba_2(SiO_4)$	434		(2 360)	505	10 959	425	(3 240)
$EuAl_2(SiO_4)_2$		520	4 950				
$Sr_3Mg(SiO_4)_2$	410	458	1 900		9 610	595	2 560
$Sr_2(SiO_4)$	390	490	(3 200)	570	8 359	657	5 233
$Eu_2(SiO_4)$	517	564	2 820		14 658	561	1 612
$Li_4Sr_2Ca(SiO_4)_2$	385	428	3 110		8 026	472	2 610
$CaB(OH)(SiO_4)$	410	446	1 950		9 068	800	1 969
$CaAl_2(SiO_4)_2$	405	423	2 100		9 309	914	1 051
$CaB_2O(Si_2O_7)$	395	431	1 600		8 529	600	2 115
$CaMg(SiO_4)$	395	475	2 650		8 684	641	4 264
$CaMg(SiO_4)$	465	550			12 495	462	3 324
$Ca_3Mg(SiO_4)_2$	410	471	2 300		9 610	595	3 159
β-$Ca_2(SiO_4)$		505	3 160				
Ba_3SiO_5		590	2 790				
Sr_3SiO_5		545	3 850				
Ca_3SiO_5		510	3 370				



续表 18.4-7

化合物	λ_{abs} /nm	λ_{em}^{df} /nm	Γ(293) /cm^{-1}	λ_{anom} /nm	D (2+，A) /cm^{-1}	ΔE /cm^{-1}	ΔS (2+，A) /cm^{-1}
铝酸盐 镓酸盐							
Al_2O_3	380	460	3 350		7 684	693	4 577
$RbAl_{11}O_{17}$		442	2 776				
$KAl_{11}O_{17}$	400	445	2 800		9 000	625	
$NaAl_{11}O_{17}$		464	2 660				
$BaAl_2O_4$	430	500	2 750		10 744	541	3 256
$BaAl_2O_4$		530					
$BaAlGaO_4$		510					
$BaAlGaO_4$		555					
$BaGa_2O_4$				xx			
$BaAl_{12}O_{19}$	380	440	2 750		7 684	693	3 589
$BaMgAl_{10}O_{17}$	408	453	2 400		9 490	300	2 438
$BaMg_{1.5}Al_{10.5}O_{18.25}$	427	455			10 581	548	1 441
$BaMg_2Al_{14}O_{24}$	395	447	2 610		8 684	961	2 945
$BaMg_2Al_{16}O_{27}$	420	449	2 580		10 190	680	1 538
$SrCaAl(AlSiO_7)$	450	532			11 778	741	3 425
$SrAl_2O_4$	396	445	1 930 (4 K)		8 747	638	2 781
$SrAl_2O_4$	428	518	3 000		10 636	546	4 059
$SrAlCaO_4$		450					
$SrAlGaO_4$		540					
$SrCa_2O_4$				xx			
$Sr_2Al_6O_{11}$		460	2 680				
$Sr_4Al_{14}O_{25}$	457	489	2 620		12 118	479	1 432
$SrAl_{12}O_{19}$	355	395	3 500	ff	5 831	793	2 853
$EuAl_{12}O_{19}$	365	420	3 400		6 603	751	3 588
$SrMgAl_{10}O_{17}$	405	465	2 775		9 309	610	3 186
$EuMgAl_{10}O_{17}$	405	475	2 410		9 309	610	3 639
$SrMgAl_{11}O_{18.5}$		466	2 600				
$SrMg_2Al_{10}O_{18}$		470					
$CaAl_2O_4$		437	2 700				
$Ca_2Al(AlSiO_7)$		440					
$CaAl_{12}O_{19}$	361	412	3 510		6 299	767	3 429
$MgAl_2O_4$		485	3 700				
$La_{0.86}Al_{11.9}O_{19.4}$	385	435	3 190		8 026	675	2 986
$LaMgAl_{11}O_{19}$:(Cel)	385	450	2 610		8 026	675	3 752
$EuAlO_3$	478	518	3 100		13 079	438	1 615
$Y_3Al_5O_{12}$	765				20 792	400	
$Lu_3Al_5O_{12}$	703				19 123	900	
简单氧化物							
$BaZrO_3$	465	494	2 360		12 495	370	1 262
$BaHfO_3$	355		(4 850) (220 K)	479	5 831	1 190	(7 292)
$SrZrO_3$				xx			
SrO	560	625	2 440		16 143	478	1 857
EuO	870				22 506	661	
CaO	670	738	1 840		19 075	334	1 375
硫化物							
$Na_2Si_2S_5$		487	2 820				
$BaSi_2S_5$		505	2 560				
$SrSi_2S_5$		488	2 680				
Na_4SiS_4		459	2 970				
Ba_2SiS_4		493	2 300				
Sr_2SiS_4		543	2 070				
Ca_2SiS_4		563	2 940				
Mg_2SiS_4		660	2 000				
$BaAl_4S_7$		470	2 700				
$BaAl_2S_4$	440	473	1 430 (80 K)		11 273	517	1 586



续表 18.4-7

化合物	λ_{abs} /nm	λ_{em}^{df} /nm	Γ (293) /cm^{-1}	λ_{anom} /nm	D (2+, A) /cm^{-1}	ΔE /cm^{-1}	ΔS (2+, A) /cm^{-1}
$Ba_2Al_2S_5$		487	2 300				
$Ba_4Al_2S_7$		534	2 200				
$Ba_5Al_2S_8$	515	540	1 750		14 583	377	899
$BaGa_4S_7$	397	482	1 700 (80 K)		8 811		4 442
$BaGa_2S_4$	453	497	2 375		11 925	390	1 954
$Ba_2Ga_2S_5$				xx			
$Ba_3Ga_2S_6$	495	538			13 798		1 615
$Ba_4Ga_2S_7$	521		(1 970) (80 K)	654	14 806		(3 903)
$Ba_5Ga_2S_8$				xx			
$SrAl_2S_4$	470	496	1 620		12 723	453	1 115
$Sr_2Al_2S_5$	500	522	1 656		14 000	400	843
$SrGa_2S_4$	503	532	1 850		14 119	395	1 084
$Sr_2Ga_2S_5$	518	553	1 600		14 695		1 222
$CaAl_2S_4$		516	1 600				
$CaGa_2S_4$	530	558	1 780		15 132	356	947
$ZnGa_2S_4$	505	535	2 250		14 198	588	1 110
BaS		572	3 200				
SrS	550	620	1 930		15 706	65	2 223
EuS	662				18 894	456	
CaS	600	652	1 460		17 766	925	1 329
MgS	562	592	1 120		16 146	400	902
$CaLa_2S_4$	625				18 000	384	
SrY_2S_4	562	645	1 990		16 206	285	2 290
$BaIn_2S_4$		680	2 160 (80 K)				
$SrIn_2S_4$		640	1 460 (80 K)				
硒化物							
$EuGa_2Se_4$		528					
$CaGa_2Se_4$		562	1 680				
SrSe	515	571	1 770		14 583	302	1 904
EuSe	600				17 333	833	
CaSe	558	597	1 410		16 079	257	1 171
碲化物							
EuTe	565				16 301	783	
氮化物							
$LaEuSi_2N_3O_2$	565	650	2 700		16 301	313	2 314
$Ba_2Si_5N_8$	580	630	1 700		16 759	446	1 368
$Ba_2Si_5N_8$	560	610	1 700		16 143	478	1 464
$BaSi_7N_{10}$	550	665	3 340		15 818	496	3 144
$Sr_2Si_5N_8$		630	2 560				
$Ca_2Si_5N_8$	570	616	2 870		16 456	462	1 310
$LaSi_3N_5:(Eu^{2+}\text{-}O^{2-})$	475	549	2 640		12 947	665	2 838
$AlN:(Eu^{2+}\text{-}O^{2-})$	445	529	2 510		11 528	505	3 568

注：Γ (293)：293 K时数据；λ_{anom}：异常发射、无发射或线发射；D (2+, A)：谱带位移（2+表示正二价，A是参数）；ΔE：误差；ΔS (2+, A)：Stokes位移（2+表示正二价，A是参数）。

表 18.4-8 某些基质中 Eu^{2+} 离子 5d→$4f^7$ ($^6P_{7/2}$) 能量差及电子跃迁

含 Eu^{2+} 的化合物	测量温度①	4f→5d 吸收能级的下限能量/cm^{-1}	$^6P_{7/2}$ 能级/cm^{-1}	5d→$^6P_{7/2}$ 能量差② /cm^{-1}	电子跃迁形式
$BaSiF_6$	R、L	31 000	27 950	+3 050	f→f
$SrSiF_6$	R、L	31 000	27 920	+3 080	f→f
BaY_2F_8	R、L	30 000	27 920	+2 080	f→f
$BaAlF_5$	R	29 850	27 910	+1 940	f→f
$SrAlF_5$	R	28 571	27 778	+793	f→f d→f

续表 18.4-8

含 Eu^{2+} 的化合物	测量温度①	4f→5d 吸收能级的下限能量/cm^{-1}	$^6P_{7/2}$能级/cm^{-1}	5d→$^6P_{7/2}$能量差②/cm^{-1}	电子跃迁形式
γ-$SrBeF_4$	L	28 990	27 770	+1 220	f→f　d→f
β-$SrBeF_4$	R、L	28 990	27 778	+1 212	f→f　d→f
$BaBeF_4$	L	28 000	27 880	+120	f→f　d→f
$LiBaF_3$	R	29 400	27 693	+1 707	f→f　d→f
EuFCl	L	28 000	27 500	+452	f→f　d→f
CaFCl	R、L	27 400	27 400	0	f→f　d→f
SrFCl	R、L	28 400	27 525	+875	f→f　d→f
BaFCl	R、L	28 700	27 601	+1 099	f→f　d→f
$KMgF_3$	R、L	28 412	27 816	+1 596	f→f　d→f
$NaMF_3$	R、L	28 702	27 722	+980	f→f　d→f
KLu_3F_{10}	R、L	29 420	27 879	+1 541	f→f　d→f
KY_3F_{10}	R、L	29 850	27 886	+1 964	f→f　(d→f)
$BaCaLu_2F_{10}$	R、L	28 571	27 855	+1 964	f→f　(d→f)
$LiBaAlF_6$	R、L			(0.15 eV)③	f→f　(d→f)
$SrCaAlF_7$	L		27 816		f→f　d→f
$BaCaAlF_7$	L		27 920		f→f　d→f
$SrBe_2Si_2O_7$	L			(0.15 eV)	f→f　d→f
$BaBe_2Si_2O_7$	L			(0.09 eV)	f→f　d→f
$SrAl_{12}O_{19}$	R、L			(0.06 eV)	f→f　d→f
$CaBeF_4$	L	26 600	27 700	−1 100	d→f
CaF_2	R、L	24 200	27 700	−3 500	d→f
SrF_2	R、L	25 000	27 700	−2 700	d→f
BaF_2	R、L	25 500	27 700	−2 200	d→f

① R 表示室温　L 表示液氮温度。
② +表示 5d 下限位于$^6P_{7/2}$之上，−表示 5d 下限位于$^6P_{7/2}$之下。
③ 1 eV = 8 065.73 cm^{-1}。

② 如果被占据格位的阳离子其原子电负性等于 1.0，则有的体系可观察到 Eu^{2+} 的 f→f 跃迁线状发射，如在 $SrBeF_4$、$SrAlF_5$ 及 $SrSiF_6$ 等基质中；有的体系只有 d→f 跃迁宽带发射，如在 $KCaF_3$、$SrMgF_4$ 有 $CaAlF_5$ 等基质中。判据示例中几种典型发射光谱结构示于图 18.4-27 中。

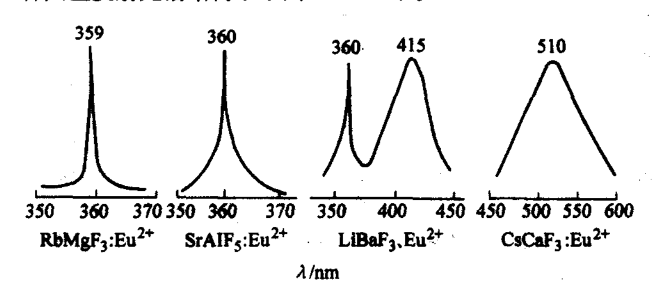


图 18.4-27　几种不同复合氟化物中 Eu^{2+} 的发射光谱

判据中给出的电负性限定值，似乎与铕元素在不同氧化状态下的电负性标度值变化有关。Eu^{2+} 比 Eu^{3+} 的原子电负性值低，接近碱土金属或碱金属元素电负性值。从化学电负性概念出发，可以发现电负性与许多化学键参数有关，因此从电负性角度观察 Eu^{2+} 对复合氟化物中阳离子的格位取代更有实效性。根据判据预测，已经合成出若干体系，可以在室温下观察到 Eu^{2+} 的线发射（360 nm 附近），如 BaF_2-2RF_3（R：La，Gd，Y，Lu）和 MF_2-LaF_3（M：Ca，Sr，Ba），$MF_{2-x}MgF_2$（M：Ca，Sr，Ba），$ABeF_3$（A：Na，K，Rb，Cs），$AAlF_4$（A：Na，K，Rb，Cs），$BaF_{2-x}RF_3$（R：La，Gd，Lu，Y，Sc），$SrGaF_5$（图 18.4-28），ARF_4（A：Na，K，Rb，Cs），Al_2O_3 和 $BeAl_2O_4$（图 18.4-29），ABF_4 和 A_2SiF_6（A：Na，K，Rb，Cs），AF-MF_3（A：Na，K，Rb，Cs；M：B，Al，Ga，In）（图 18.4-30）等。实际上，Eu^{2+} 能否产生 f→f 跃迁线状发射与其所处基质化学键性质和晶场强度密切相关。判据中涉及的因素主要有配位数、电负性和取代格位等。关于 Eu^{2+} f→f 跃迁发射特性的研究可参见详细报道。

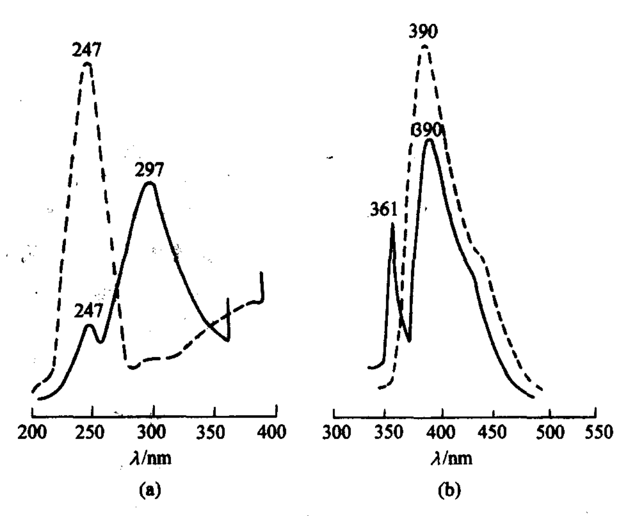


图 18.4-28　$SrGaF_5$:Eu 中 Eu^{2+} 的激发光谱（a）与发射光谱（b）
（实线为 77 K，虚线为 300 K）

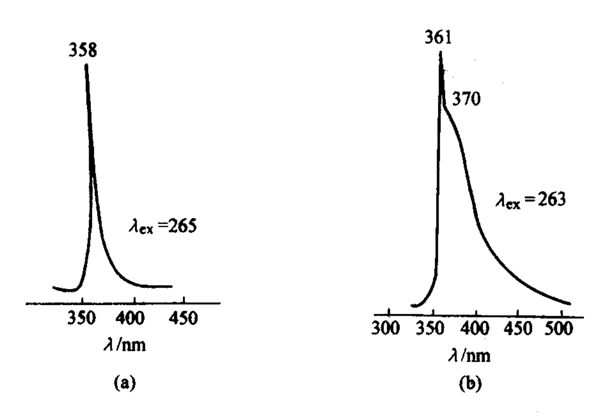


图 18.4-29　Al_2O_3:Eu（a）和 $BeAl_2O_4$:Eu（b）中 Eu^{2+} 的发射光谱（λ_{exc} = 276 nm）

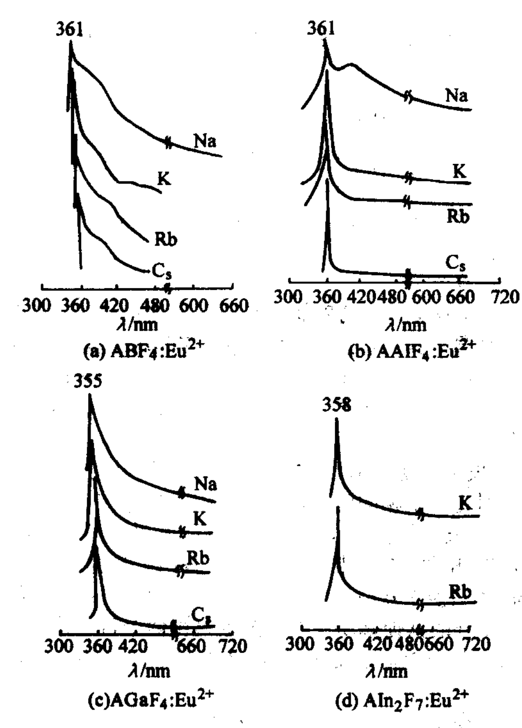


图 18.4-30　AF-MF_3:Eu 中 Eu^{2+} 的 f→f 跃迁发射光谱
（A = Na，K，Rb，Cs；M = B，Al，Ga，In）

7）Gd^{3+}（$4f^7$）　Gd^{3+} 的 CTS 和 $4f^65d^1$ 态都很高，因此 Gd^{3+} 对其他镧系离子不产生猝灭。${}^6P_{7/2}\to{}^8S_{7/2}$ 跃迁发射峰值位于 311 nm。这种发射只能在具有高能光吸收的晶格中观察到。Gd^{3+} 对其他镧系离子能量传递研究，除在量子裁剪中的特殊作用外，还在一些体系中观察到 Gd^{3+} 对 Eu^{2+} 的发光敏化，如 ABF_3:Eu、Gd（A:Li，K；B:Mg，Ba）中，由于 Gd^{3+} 的敏化作用，Eu^{2+} 的 f→f 跃迁发射强度增强。

8）Tb^{3+}（$4f^8$）　Tb^{3+} 的 $4f^8\to4f^75d$ 激发带在 220～300 nm 区域内，Tb^{3+} 的发射由 ${}^5D_J\to{}^7F_J$ 跃迁的多条谱线构成。其中 ${}^5D_4\to{}^7F_5$ 跃迁发射，几乎在所有基质中都是最强的，因为这一跃迁对于电偶极和磁偶极跃迁几率都是最高的。发射波长位于 550 nm。${}^5D_3$ 的发射，由于交叉弛豫，易猝灭（${}^5D_3+{}^7F_5\to{}^5D_4+{}^7F_0$）。${}^5D_3$ 和 ${}^5D_4$ 发射强度比，除与其掺人的浓度有关外，还取决于声子能量和 $4f^75d^1$ 与 $4f^8$ 能级位置。声子能量大，${}^5D_3$ 和 ${}^5D_4$ 强度比变小，位形坐标图的位能曲线相对低，而富兰克－康登位移相对大，则激发到 $4f^75d^1$ 态的电子有可能穿过 ${}^5D_0$ 而直接弛豫到 ${}^5D_4$，并由 ${}^5D_4$ 跃迁发光。

Tb^{3+} 在 YVO_4 中不发光，这是因为存在 Tb^{4+}—O^{2-}—V^{4+} 电荷迁移态，能量由电荷迁移态经过非辐射跃迁返回了基态，能量不能传递给 Tb^{3+}。

9）Dy^{3+}（$4f^9$）　Dy^{3+} 在可见光区发射位于两个波段：470～500 nm（${}^4F_{9/2}\to{}^6H_{15/2}$）和 570～600 nm（${}^4F_{9/2}\to{}^6H_{13/2}$）。总的发光颜色近似白色。紫外线不能有效地激发 Dy^{3+}，因为电荷迁移态和 5d 态均处在高能位（> 50 000 cm^{-1}）。但是在 YVO_4 中通过基质复合离子（VO_4^{3-}）将激发能传递给 Dy^{3+} 却是非常有效的。研究发现，$CdSiO_3$:Dy 紫外光辐照后可呈现出白色长余辉发射。

10）Dy^{2+}（$4f^{10}$）和 Dy^{4+}（$4f^8$）　78 K 时，Dy^{2+} 在 CaF_2、SrF_2 中及 4.2 K 在 BaF_2 中 γ 射线激发下，发射波长位于 2.3～2.7 μm 线状谱。在 Cs_3DyF_7 中观察到 Dy^{4+} 的 ${}^5D_4\to{}^7F_5$ 跃迁的 525 nm 发射及 ${}^5D_4\to{}^7F_3$ 跃迁的 630 nm 发射。

11）Ho^{3+}（$4f^{10}$）和 Ho^{2+}（$4f^{11}$）　红外变可见上转换荧光体中 Ho^{3+} 发出绿光，归属于 ${}^5F_4$，${}^5S_2\to{}^5I_8$ 跃迁。77 K 时，Ho^{2+} 在 CaF_2 中发出 1.8 μm 红外光。

12）Er^{3+}（$4f^{11}$）　在红外→可见上转换材料中，Er^{3+} 发绿光，属 ${}^4S_{3/2}\to{}^4I_{15/2}$ 跃迁。Er^{3+} 的 1.55 μm 红外输出，处于光纤通信中最低光能损耗区，掺铒光纤放大器（Er doped fiber amplifiers，EDFA）被广泛用于光纤放大。

13）Tm^{3+}（$4f^{12}$）　Tm^{3+} 在上转换材料 YF_3:Tm^{3+} 中发出蓝光，属 ${}^1G_4\to{}^3H_6$ 跃迁。在 Y_2O_2S 中可作为激活剂，以 Ti^{4+} 及 Mg^{2+} 等作能量俘获剂，可见光照射后具有长余辉特性。

14）Yb^{3+}（$4f^{13}$）和 Yb^{2+}（$4f^{14}$）　三价镧系离子中，除 Eu^{3+} 外，Yb^{3+} 的 CTS 能量最低（见图 18.4-14）。由于 Yb^{3+} 没有与电荷迁移态（CTS）相互作用的 4f 能级，因此，Yb^{3+} 的发光可以由电荷迁移态到 4f 能级直接跃迁产生。图 18.4-31 给出 Y_2O_2S:Yb^{3+} 和 La_2O_2S:Yb^{3+} 的激发与发射光谱。Y_2O_2S:Yb、Ti、Mg 可见光照射后产生橙红色长余辉发射。

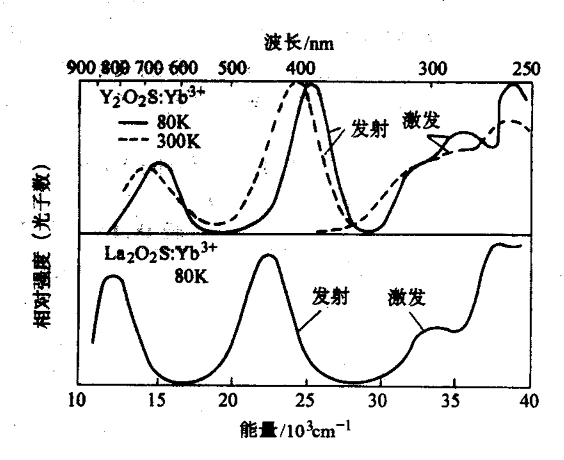


图 18.4-31　Y_2O_2S:Yb^{3+} 与 La_2O_2S:Yb^{3+} 的激发光谱与发射光谱

Yb^{2+} 的 $4f^{14}\leftrightarrow4f^{13}5d^1$ 跃迁的吸收与发射，在 $Sr_3(PO_4)_2$、Ca_2PO_4Cl、$Sr_5(PO_4)_3Cl$ 和 $Ba_5(PO_4)_3Cl$ 中都已被观察到，见图 18.4-32。在 $KMgF_3$:Ce，Yb 中观察到了 Yb^{2+} 的 d→f 跃迁发射。阴极射线激发下，发射带 400～650 nm 区域内出现三个峰，分别位于 415 nm、470 nm 和 585 nm。分析表明，585 nm 带峰为色心引起的发射，而 415 nm、470 nm 归属于 Yb^{2+} 的 d→f 跃迁发射，这是由于 Ce^{3+} 与 Yb^{3+} 之间的电子转移形成的。

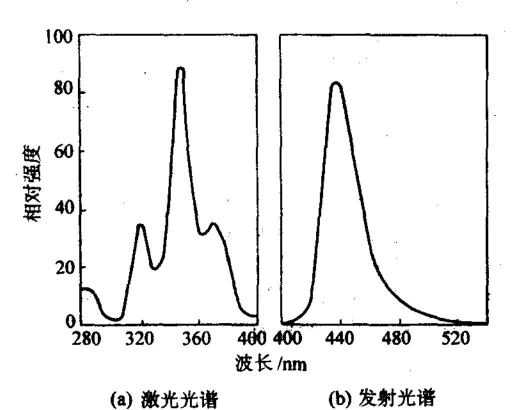


图 18.4-32 77 K 下 $Sr_3(PO_4)_2:Yb^{2+}$ 的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)

1.2.3 类 Tl^+ 离子

类 Tl^+ 离子，是指基态为 ns^2，第一激发态为 nsnp 电子构型的一些离子，即 ns^2 型离子，其中 $n=4$、5、6。基态为 ns^2 电子构型的离子如，$n=4$，包括从原子序数 29 的 Cu 到原子序数为 33 的 As，$n=5$，包括从 47 号的 Ag 到 51 号的 Sb，$n=6$，从 79 号的 Au 到 83 号的 Bi 等，其中 Tl^+ 的发光研究得最为深入。除 Tl^+ 之外，已见报道的还有 $(5S^2)$ 构型的 Sn^{2+} 和 Sb^{2+} 及 $(6S^2)$ 构型的 Pb^{2+} 和 Bi^{3+}，也作为发光中心在碱金属卤化物中的荧光特性研究。这类离子的光谱特性是谱带结构与轮廓易于识别。

(1) 类 Tl^+ 离子在碱卤化物中的光谱

1) 吸收光谱　以 $KCl:Tl^+$ 为例。KCl 晶体本征吸收边位于 7.51 eV (165 nm)，Tl^+ 掺杂量为 0.01% (摩尔分数) 以下，吸收光谱示于图 18.4-33，出现四个吸收带 A、B、C、D。其中 D 带吸收归属于 $Cl^- \rightarrow s^2$ 的电荷迁移跃迁 (或电子空穴对微扰)，不是 $s^2 \rightarrow sp$ 跃迁。掺杂 Ag^+ 或 Pb^{2+}，吸收谱结构相似。

Tl^+，自由离子基态为 $6s^2$，表示为 $^1S_0$，第一激发态为 6s6p，包含 1 个单线态和一个三重态，分别表示为 $^1P_1$ 和 ^3P_j，从低能到高能排列顺序为 $^3P_0$，$^3P_1$，$^3P_2$ 及 $^1P_1$。图 18.4-33 (a) 中 A 带归属为 $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ 跃迁，B 带归属为 $^1S_0 \rightarrow {}^3P_2$ 跃迁，C 带归属为 $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$ 跃迁。能量重心分别表示 $\overline{E}_A$，$\overline{E}_B$ 和 $\overline{E}_C$，若 C 带和 A 带的振子强度表示为 f_C 和 f_A，则有下列关系式成立：

$R(\lambda x) = (f_C/f_A)/(\overline{E}_C/\overline{E}_A)$　　λ 为 king-Vleck 因子。

$$X = (\overline{E}_B - \overline{E}_A)/(\overline{E}_C - \overline{E}_A)$$

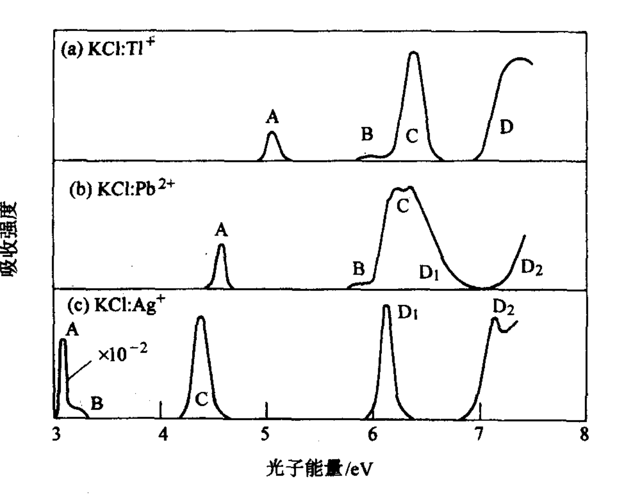


图 18.4-33 77 K 时 KCl 中 Tl^+ (a)、Pb^{2+} (b) 和 Ag^+ (c) 的吸收光谱

当 $\lambda=1$ 时，则有 Sugano 关系式

$$R(x) = \frac{4-2x+\sqrt{6-2(2x-1)^2}}{4+2x-\sqrt{6-2(2x-1)^2}}$$

对于同一类 s^2 构型离子，在不同碱卤化物基质中的 R 值相近，但同一基质中 ns^2 构型阳离子与阴离子的 R 值却有很大差异。

C 带属自旋允许的磁偶极跃迁，发射强度 150 K 时保持不变，高温下其三重态结构发射强度有增强趋势。A 带发射的温度效应与 C 带相似。B 带发射属振动允许跃迁，温度升高，其发射强度也增强，只是 B 带发射强度小，温度的影响不十分显著。

2) 发射光谱　$KCl:Tl^+$ 晶体，室温下分别激发 A、B、C 带，发射光谱是相同的，带的最强中心位于 300 nm，半高宽 40 nm。低温下情况不同，激发 A 带，发射波长在 300 nm 附近；激发 B 带或 C 带，除了 300 nm 附近的发射外，在 360 nm 附近及 370 nm 附近出现两个带。特别说明的是，Tl^+ 在 KCl 以外的其他基质中发射光谱是由两个带组成的，这是由于 A 带的三重激发态和高能单线态之间自旋—轨道相互作用的结果。

(2) 类 Tl^+ 离子为发光中心的荧光体

类 Tl^+ 离子为发光中心的主要荧光体的激发与发射位置列于表 18.4-9 中。

表 18.4-9 类 Tl^+ 离子为发光中心的主要荧光体

ns^2 中心离子	基质	激发波长/nm	发射波长/nm	半高宽/nm	寿命/μs
Sn^{2+}	$Sr_2P_2O_7$	210，233，250	464	105	—
	SrB_6O_{11}	260，325	420	68	
Sb^{3+}	$Ca_5(PO_4)_3F$	175，220			
		220，235 (阳离子补偿)	480	140	7.7
		250，280			
		190，220，225 (阳离子补偿)	400	96	1.95
		246，260			
	YPO_4	155，177，202	295	46	
		230，244			
			395	143	<1
Tl^+	$(Ca,Zn)_3(PO_4)_2$	200，240	310	41	
	$BaMg_2Al_{16}O_{27}$	200，245	295	30	0.2
			420	115	
			460	115	0.6
Pb^{2+}	$BaSi_2O_5$	38～187	350	39	



续表 18.4-9

ns^2 中心离子	基质	激发波长/nm	发射波长/nm	半高宽/nm	寿命/μs
	Ba_2SiO_4	180, 202, 260	317, 370		
	$SrAl_{12}O_{19}$	<220, 250	307 (1%Pb)	40	
			385 (25%Pb)	75	0.4
			405 (75%Pb)	80	
Bi^{3+}	$Bi_4Ge_3O_{12}$	250, 275	480	—	300 ns
	$Bi_2Ge_3O_9$	250, 275	540	(5 000 cm^{-1})	
	GaO	250, 275	396	(1 200 cm^{-1})	

1.2.4 复合离子

复合离子（complex ions），是指一些具有特定电子构型的阴离子基团。作为复合离子发光中心，其跃迁产生的发光光谱都呈宽带结构，可呈现出各种不同发光颜色，并且具有较高的量子产额。复合离子形成一些化合物主要是白钨矿结构，并多为闭壳电子构型。闭壳分子复合中心离子都为周期表中B族阳离子与氧形成的基团。此外复合中心离子还有一些含ⅧB族金属离子和含锕系金属离子的阴离子基团，如$[Pt(CN)_4]^{2-}$及铀酰离子UO_2^{++}等。

(1) 闭壳分子复合中心的电子构型及发光

经常用作发光中心的复合离子主要有WO_4^{2-}、MoO_4^{2-}和VO_4^{3-}，即钨酸根、钼酸根和钒酸根。最外层电子构型分别为：[Xe] $4f^{14}$ (W^{6+})、[Kr] (Mo^{6+}) 和 [Ar] (V^{5+})。形成的荧光体可以写成通式A_pBO_4，其中A为碱金属或碱土金属或镧系金属离子，p为这类金属离子个数，B为W、Mo或V。MnO_4^-也是典型闭壳复合离子，电子构型为 [Ar] (Mn^{7+})。故闭壳复合离子又可写成通式MO_4^{n-} (n=1、2、3、4)。MO_4^{n-}复合离子发光过程的三能级模型示于图18.4-34。

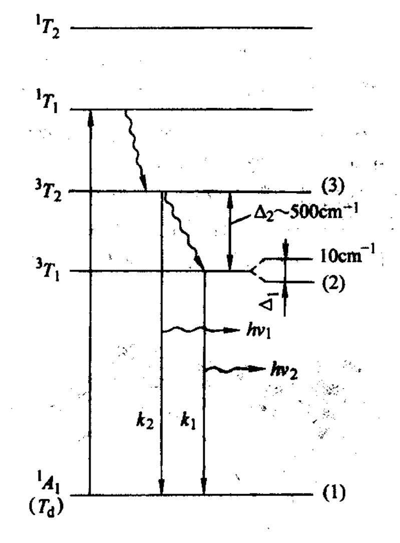


图 18.4-34 Scheelite 化合物中MO_4^{n-}复合离子发光过程的三能级系统

1) VO_4^{3-}复合离子型发光中心 典型荧光体是立方锆石结构的YVO_4，每个V原子处在四个O原子形成的四面体中心，每个Y原子被8个O原子包围，8个O原子形成两个畸变的四面体。掺入Eu^{3+}和Dy^{3+}容易取代Y格位，由于$VO_4^{3-}\rightarrow Ln^{3+}$高效能量传递，会观察到$Ln^{3+}$的强发光。$YVO_4$化合物在200 K以下会通过$^3T_1\rightarrow{}^1A_1$跃迁而产生330 nm激发和最强中心位于420 nm的发射。半高宽（FWHM）约5 000 cm^{-1}。由于热猝灭，室温下观察不到YVO_4发光，若是Y(P, V)O_4则可以观察到发光。VO_4^{3-}复合离子发光在其他一些钒酸盐中也可观察到，如$LiZnVO_4$，LiMg(P, V)O_4，$NaCaVO_4$及$Mg_3(VO_4)_2$等。

2) MoO_4^{2-}复合离子型发光中心 通式$MMoO_4$（M: Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb等）。应当指出，其中M^{2+}离子对发光无大影响，主要是MoO_4^{2-}发光。$PbMoO_4$，低温下观察到$^3T_1\rightarrow{}^1A_1$跃迁的520 nm发射带，FWHM约为330 cm^{-1}（寿命为0.1 ms，VO_4^{3-}为几毫秒）。$CaMoO_4$，紫外光（250～310 nm）激发下可以观察到绿光发射，波长长于320 nm激发时可观察到580 nm橙光发射（认为橙光是由晶格缺陷产生的）。三价镧系离子激活的钼酸盐荧光体已见报道的有Er^{3+}掺杂的$Gd_2(MoO_4)_3$、$Na_5Eu(MoO_4)_4$和$KLa(MoO_4)_2$。由于$MoO_4^{2-}\rightarrow Er^{3+}$高效能量传递，在近红外区和可见区都观察到强的锐线发射。

3) WO_4^{2-}复合离子型发光中心 $CaWO_4$是典型的钨酸盐荧光体，发光中心是WO_4^{2-}复合离子，W被4个位于四面体对称的O包围。发射带最强中心位于420 nm。FWHM约为5 000 cm^{-1}。近530 nm处还有一弱的发射带。其他碱土金属钨酸盐中都存在类似的蓝光发射。WO_4^{2-}蓝光发射寿命约10 μs，比VO_4^{3-}短100倍。

$Ba_2WO_3F_3$与$MgWO_4$具有相似晶体结构，F^-替代O^{2-}可以降低声子能量，从而能够猝灭$[WO_3F]^-$四面体中的非辐射跃迁过程。因此这种化合物具有高发光量子效率，可达75%。

4) 其他闭壳复合离子中心 如通式MO_4^{n-}中，M = Ti^{4+} (n=4, [Ar])，Zr^{4+} (n=4, [Kr])，Hf^{4+} (n=4, [Xe] $4f^{14}$)，Nb^{5+} (n=3, [Kr])，Ta^{5+} (n=3, [Xe] $4f^{14}$)，Cr^{6+} (n=2, [Ar]) 等形成的化合物都可能成为新的固体激光基质。已见报道的一些新的复合离子发光的化合物有：$KVOF_4$、K_2NbOF_5等。

(2) 铀酰离子

铀酰离子（UO_2^{2-}）的化学键表达式为线性三原子 [O=U=O]，$D_{\infty h}$对称。铀酰离子的激发态，值得注意的是$O_2^{4-}\rightarrow U^{6+}$的电荷迁移过程。$UO_2^{2-}$发光归属于磁偶极允许跃迁。

(3) 铂复合离子

Pt(Ⅱ)或Pt(Ⅱ/Ⅳ)形成的复合离子中心，呈黄绿色荧光发射。

1) Pt(Ⅱ)复合离子 化合物通式：$M[Pt(CN)_4]\cdot nH_2O$（M: Mg, Ba, Ca, Li或K）。$[Pt(CN)_4]^{2-}$是复合离子发光中心。当M改变时，发射带最大中心明显位移，这与Pt(Ⅱ)—Pt(Ⅱ)在一维铂链方向上相互作用有关。典型化合物$Ba[Pt(CN)_4]\cdot 4H_2O$（缩写成BCP），室温下发射中心位于520 nm，当用K^+替代Ba^{2+}时，发射带最强中心蓝移到440 nm。这是因为发射带最强中心红移与R^{-3}成正比（R为Pt—Pt之间距离），且为M离子半径的函数。4.2 K时，BCP发射带最强中心位置更加红移，同时激发波长由紫外区移到可见区。Ln^{3+}取代BCP中Ba时，得新化合物$Ln_2[Pt(CN)_4]\cdot nH_2O$（Ln: Eu, Sm, Er），观察到由$[Pt(CN)_4]^{2-}\rightarrow Ln^{3+}$能量传递，使$Ln^{3+}$产生的发光。

2) Pt（Ⅱ）—Pt（Ⅳ）混价铂复合离子　典型混价复合离子发光中心化合物是红盐［Pt（Ⅱ）L_4］［Pt（Ⅳ）L_4X_2］$X_4 \cdot 2H_2O$（L = $C_2H_5NH_2$；X = Cl，Br），缩写成 WRS 盐（wolfram's red salt）。WRS 盐的结构是一条准一维线性链［X－Pt（Ⅳ）－X－Pt（Ⅱ）－X］（X 为卤素），4.2 K 发光，位于近红外区，约 1 μm。

(4) 其他类型复合离子

通式可写作［MO_6］$^{n-}$。Bi_2WO_6 中 WO_6^{6-} 是发光中心，4.2 K 发射带最强中心位于 600 nm，FWHM 约为 1 500 cm^{-1}。激发带最强中心位于 390 nm，归属于 $^3T_1 \to {}^1A_1$，$^1T_1 \to {}^1A_1$。已观察到 WO_6^{6-} 复合离子发光的化合物还有：A_2BWO_6（A：Ca^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}；B：Mg^{2+}，Ca^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}），镧系离子掺杂的 $18LnBa_6Bi_2W_3O_{18}$，Li_6WO_6，$12Ln-Ba_2La_2MgW_2O_{12}$ 和 $Ca_3La_2W_3O_{12}$ 等。实际上，WO_6^{6-} 发光中心也是闭壳过渡金属离子的一种。在通式［MO_6］$^{n-}$ 中 M 还可以是 Ti、Mo、Nb、Zr 和 Ta 等。

UO_6^{6-} 复合离子在固体中的发光研究，也有文献报道。

2　半导体发光材料

2.1　ⅠA-ⅦA 族化合物

ⅠA-ⅦA 化合物是指碱金属与卤族元素形成的系列化合物 AX（A = Li，Na，K，Rb，Cs；X：F，Cl，Br，I）。尽管这类化合物易溶解于水，熔点低（620～990℃），实用性受到一定限制，但碱金属卤化物属典型离子型晶体，结构明确，作为理论处理问题的对象体被认为是近于理想的模型化合物。因此，Tl^+ 或类 Tl^+ 离子掺杂的碱卤化物光谱性质研究，应该是发光材料研究的早期代表性工作。在此基础上，20 世纪中期兴起的色心发光研究，以及激子自捕获发光研究都是ⅠA-ⅦA 族化合物作为发光材料基质研究的重要进展。

碱卤化物作为发光材料已得到应用的实例是 NaI:Tl^+ 和 CsI:Tl^+ 等闪烁晶体，可用来检测高能辐射。NaI 和 CsI 易于生长大尺寸单晶。NaI:Tl^+ 和 CsI:Tl^+ X 射线辐照下的发射光谱示于图 18.4-35。几种典型碱卤化物闪烁材料特性列于表 18.4-10。

2.1.1　激子和激子发光

碱卤化物具有可直接跃迁的能带结构，能带隙（E_g）都较大，其中 LiF 最大（13.6 eV），KI 最小（6.3 eV），其他碱卤化物的 E_g 值列于表 18.4-11。一般地，E_g 值随碱卤化物阳离子或阴离子原子序数增大而变小。

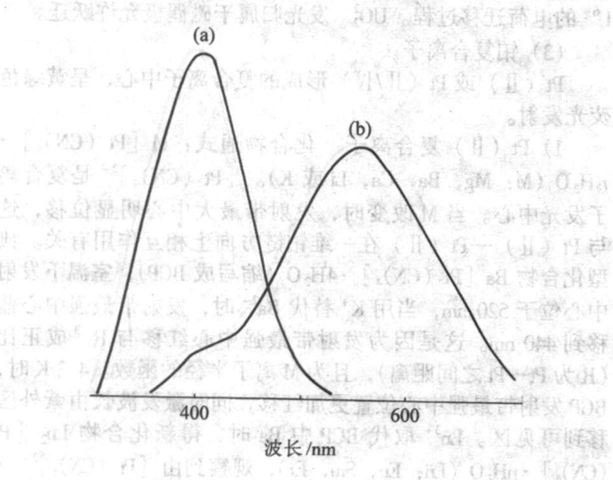


图 18.4-35　X 射线激发 NaI:Tl（a）和 CsI:Tl（b）的发射光谱

表 18.4-10　碱卤化物闪烁体的某些性质

性质	NaI:Tl^+	CsI:Tl^+	CsI:Na	CsI
密度/$g \cdot cm^{-3}$	3.67	4.51	4.51	4.51
最强发射/nm	415	560	420	315
产额（光子）/MeV^{-1}	40.000	55.000	42.000	2.000
寿命/ns	230	1 000	630	16
余辉（6 ms 后）/%	0.3～5	0.5～5	0.5～5	—
稳定性	吸湿	吸湿	吸湿	吸湿
力学性能	易碎	变形	变形	变形

表 18.4-11　交叉弛豫发光几率

化合物	$F_c - E_{VB}$①/eV	E_g②/eV	预期③	实验观察④
BaF_2	4.4～7.8	10.5	+	+
SrF_2	8.4～12.8	11.1	0	－/STE
CaF_2	12.5～17.3	12.6	－	－/STE
CsCl	1～5	8.3	+	+
CsBr	4～6	7.3	+	+
CsI	0～7	6.2	0	－/STE
KF	7.5～10.5	10.7	+	+
KCl	10～13	8.4	－	－/STE

①　核带顶与价带底（或顶）能量差。
②　能带隙。
③　＋表示可能有弛豫发光；－不可能；o 表示可疑。
④　＋观察到弛豫发光；－未观察到；STE 观察到激子发光。

图 18.4-36 示出了激子能带图。在这种能带结构中，卤离子的 p 电子组成的价带，分成两个复合带，可利用角动量 $J = 3/2$ 和 1/2 的内量子数来描述，与这两条复合带对应，在本征吸收的低能一侧，可观察到两条尖锐的激子吸收线。NaF、NaCl 和 NaI 的激子结合能分别为 1.5 eV、0.81 eV 和 0.28 eV。

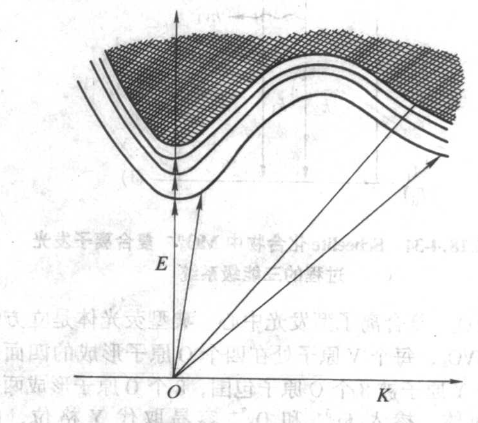


图 18.4-36　激子能带图

激子是电子和空穴由库仑作用束缚在一起形成的一种状态（准粒子态）。激子一旦形成，随即将产生自捕获（额外电子被 V_k 心捕获）。自捕获激子发光称为内禀发光（intrinsic luminescence）。图 18.4-37 示出了 KCl 自捕获激子的形成过程。

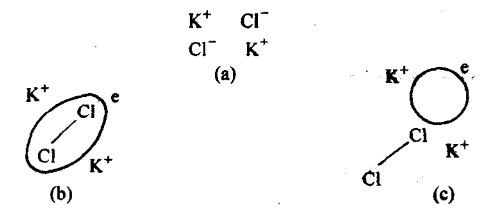


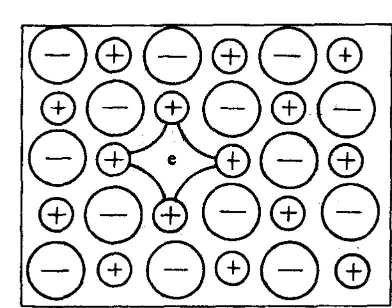
图 18.4-37　碱卤化物中弛豫激发态
（e 表示电子，Cl-Cl 表示类分子 Cl_2^-）
（a）基态；（b）V_k 心和电子的自捕获激子复合；
（c）F-H 对中心

由于激子通过晶格弛豫释放声子损耗能量达到自捕获状态，因此内禀发光的发射位置远远偏离其吸收带，趋于低能量一侧。一般是由两个带构成的宽带发射，短波一侧的带称为 σ 发光，长波一侧的发射带称为 π 发光。NaCl 中 σ 发射峰位于 5.47 eV，π 发射峰位于 3.47 eV。σ 发射是源于单线态激发态的允许跃迁，寿命短，约为 10 ns；π 发射源于三重态的禁阻跃迁，寿命相对长，约为 100 μs。

2.1.2　色心与色心发光

碱卤化物中捕获电子或空穴形成的晶格缺陷，在可见区有吸收带，使基质晶体呈现某种颜色，这些缺陷被称为色心。色心主要有电子捕获色心（F，F_A，F'，M 和 M'）和空穴捕获色心（V_k，V_{kA}，H 和 H_A）。

绝大多数色心能发光，如 F 心（MX 晶体中一个阴离子空位 V_X^+ 捕获一个电子形成的色心，相当于 $V_X^+ + e^-$），具有与氢原子类似电子能级结构，可产生 s→p 跃迁吸收和发射。图 18.4-38 是碱卤化物中色心（F－心）的吸收光谱示意图及能量分布。碱金属氯化物晶体表观着色，不同颜色反映出色心吸收光光谱的差异。吸收谱带最强中心位置与碱金属离子尺寸有关（实际上是由于阳离子极化率改变），随 $Li^+ \to Na^+ \to K^+ \to Rb^+$ 的半径增大，向低能量方向移动。NaCl 晶体中吸收与发射分别位于 2.75 eV 和 0.98 eV。碱卤化物色心发射波长大都位于红外或近红外区。因此，这类色心（特别是 F 心）晶体常用作红外可调谐激光材料，如掺 Ag^+ 的 KI 和 RbBr，掺 Tl^+ 的 KI 和 CsI 等。



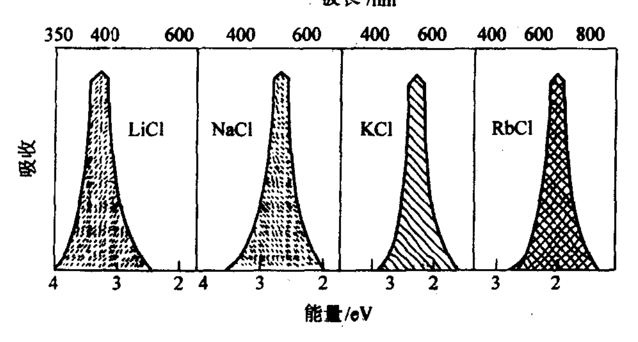


图 18.4-38　碱卤化物中色心的吸收特性
上图：电子被空穴捕获　下图：吸收光谱与阳离子种类关系

2.1.3　等电子陷阱与等电子陷阱发光

等电子陷阱的概念与半导体中定义的等电子元素有关。所谓等电子元素是指周期表中同族元素，如果一个等电子元素取代了一个同族元素，则由于该等电子元素的电负性与基体元素不同，自由电子和空穴都被吸引到等电子元素上来。这样一些等电子元素被称为等电子陷阱。高能辐射激发，等电子陷阱可产生发光。碱卤化物中，CsI:Na^+ 是一个等电子陷阱发光的例子。其激发与发射光谱示于图 18.4-39。激发峰被认为是由等电子陷阱 Na^+ 中的激子弛豫激子态形成的，高效的荧光发射用于 X 射线图像增强装置。

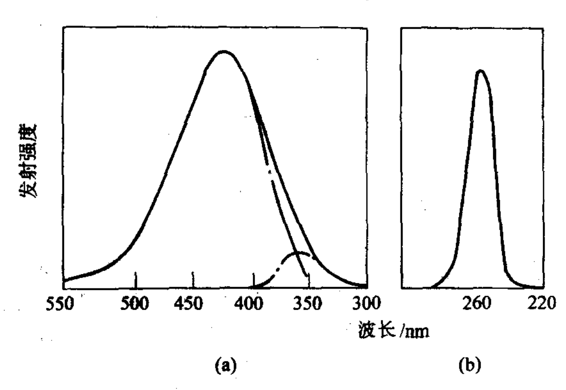


图 18.4-39　CsI:Na 发射光谱（a）与激发光谱（b）

2.2　ⅡA-ⅥA 族化合物

各类离子激活的碱土金属硫属化合物荧光体，常被称作"勒纳荧光体"（Lenard phosphor）。对这类荧光体已作了深入研究并得到应用。事实上 20 世纪 70 年代初期 Lehmann 的工作起了重要作用。特别是 CaS 为基质的各种激活剂掺杂的荧光体，从 80 年代开始逐步寻找到了更多应用途径。

2.2.1　基质化合物的特殊属性

ⅡA-ⅥA 族化合物用作荧光体基质材料，是因为它们具有一些特殊的属性。

1）晶体结构　除了 BeO、MgTe 等一些特例外，大多具有 NaCl 型结构，能在很宽组成范围内形成固溶体，用作发光材料基质，有利于各种价态离子掺杂，可以通过改变基质组成及激活剂浓度来调节发射波长位置，使荧光体呈现出不同的发光颜色。

2）能带结构　晶体中，电子由于共有化运动，使其在每一个原子附近出现的概率显著减小，因而电子的能量不再是单一值而可以在一个范围内变化。于是若干能级变成一个能带，内层电子势垒高，等能跃迁概率小，相应能带窄，外层电子发生隧穿概率大，相应能带宽。

碱土金属硫化物，除 MgS 外，一般导带主要由碱土金属原子的 5s 和 4d 轨道构成，5s 和 4d 轨道能量接近，在形成 MS（M：Ca，Sr，Ba）晶体时，能带隙随 $Ca^{2+} \to Sr^{2+} \to Ba^{2+}$ 半径增大而变小，吸收边能量也随之有规律降低，导带极小对应的状态倾向于 s 轨道。

碱土金属硫属化合物的能带结构解析，常以 SrS 为例。利用其带结构特点，常被用作多层电致发光材料蓝粉。如 SrS:Ce^{3+} 或 SrS:Cu 等。CaS:Eu 是人们熟知的红光发射长余辉荧光体。

3）物理特性　一些ⅡA-ⅥA 族化合物的介电常数和声子能量值列于表 18.4-12。有趣的是，MX（M：Ca，Sr，Ba；X：O，S，Se）的介电常数值 ε_0（静介电常数）依 O→S→Se 顺序变小，而 ε_∞（光学介电常数）则相反，声子频率不管是 ω_{TO}（横向光学声子）还是 ω_{LO}（纵向光学声子），基本依 O→S→Se 次序变大。



表 18.4-12 ⅡA-ⅥA 族化合物的晶格常数、介电常数和声子频率

化合物	晶格常数/nm	介电常数		声子频率/cm^{-1}	
		ε_0	ε_∞	ω_{TO}	ω_{LO}
MgO	0.420 4	9.64	2.94	401	725
CaO	0.481 2	11.1，11.6	3.33，3.27	295，311	577，585
CaS	0.569 7	9.3	4.15	229	342
CaSe	0.592 7	7.8	4.52	168	220
SrO	0.516 0	13.1，14.7	3.46	231，229	387，472
SrS	0.601 9	9.4	4.06	185	282
SrSe	0.623 7	8.5	4.24	141	201
BaO	0.552 4	32.8	3.61，3.56	146	440
BaS	0.638 4	11.3	4.21	150	246
BaSe	0.660 0	10.7	4.41	100	156

注：ε_0 静态介电常数；ε_∞ 光学介电常数；ω_{TO} 横向光学声子；ω_{LO} 纵向光学声子。

4）基质发光　碱土金属硫属化合物属于带隙中自由激子发光。

在碱土金属硫化物或硒化物基质中，如果掺入激活离子，由带→带跃迁产生的激发能，可以通过激子传递给激活离子。$CaS:Eu^{2+}$ 真空紫外激发谱可以明确证明这一结论：一个受激电子可以通过俄歇（Auger）过程产生两个直接激子，这两个直接激子被转化为间接激子，最终将能量传递给发光的激活离子。

2.2.2 掺杂体系的发光特性

ⅡA-ⅥA 族化合物，除基质发光外，另一个显著特征是，掺杂荧光体具有光存储和激励发光特性。这是因为基质可以发光，而且与缺陷、激子发光相关。

（1）光能存储与激励发光

1）陷阱与长余辉发射　荧光体中导带与价带的被激发的电子和空穴，在被发射中心捕获之前，完全能被晶体缺陷或杂质中心捕获，若被捕获的电子（或空穴）与空穴（或电子）复合，或被激发到导带（或价带）的概率十分小，此时的杂质中心或晶体缺陷称为陷阱。

当被陷阱捕获的电子（或空穴）受热激励到导带（或价带）并且与发光中心辐射方式复合时，可以产生磷光（即长余辉发光）。

CaS 是ⅡA-ⅥA 族化合物中人们熟知的红光发射长余辉荧光体的实用基质材料。在 CaS 中作为激活剂可以掺杂的离子是比较多的，包括绝大多数稀土离子（含 Sc、Y、La），大多数稀散元素，如 Ga、In 以及 Bi、Cu、Ag、Au、Mn、Ni、As、Cd、Sn、Sb、Pb 等，甚至还包括 O 和 P。此外，还有大量离子可用作共掺杂剂（共激活剂）。表 18.4-13 列出了常见的一些激活剂和共激活剂及其发光性质。

表 18.4-13 CaS 中的共激活剂与激活剂及其发光性质

（1）共激活剂

激活剂	共激活剂	发光颜色	发光光谱	峰位/eV	寿命曲线	寿命
O	无	浅蓝—绿	带	2.53	指数	6.5 μs
P	Cl，Br	黄	带	2.13	双指数	~500 μs
Sc	Cl，Br，Li	浅黄—绿	带	2.18	—	—
Mn	无	黄	窄带	2.10	指数	4 ms
Ni	Cu，Ag	红到红外	宽带	—	—	—
Cu	F，Li，Na，Rb，P，Y，As	紫到蓝	双带	2.10	双指数	50 μs
Ga	无或 Cu.Ag	橙，红，黄	宽带	—	—	—
As	F，Cl，Br	浅黄—橙	带	2.00	—	—
Y	F，Cl，Br	浅蓝—白	宽带	2.8	双指数	~200 μs
Ag	Cl，Br，Li，Na	紫	带	—	双指数	~1 ms
Cd	无	紫外到红外	非常宽带	—	—	—
In	Na，K	橙	宽带	—	—	—
Sn	F，Cl，Br	绿	带	2.3	双指数	~500 μs
Sb	无或 Li，Na，K	浅黄—绿	带	2.27	指数	0.8 μs
La	Cl，Br，I	浅蓝—白	宽带	2.55	双指数	~200 μs
Au	Li，K，Cl，I	蓝到浅蓝—绿	双带	—	双指数	~10 μs
Pb	F，Cl，Br，I，P，As，Li	紫外	窄带	3.40	双指数	~1 μs
Bi	Li，Na，K，Rb	蓝	窄带	2.77	双指数	~1 μs

（2）激活剂

激活剂	发光颜色	发光光谱	寿命曲线	寿命
Ce^{3+}	绿	双带，峰位于 2.10，2.37 eV	双指数	~1 μs
Pr^{3+}	粉红到绿	线组，绿，红，红外	绿：指数	260 μs
Sm^{3+}	黄	线组，黄，红，红外	黄：指数	5 μs
Sm^{2+}	深红（低温）	线组：绿，红，红外	—	—
Eu^{2+}	红	窄带，峰位于 1.90 eV	双指数	~1 μs
Gd^{3+}	—	线组，紫外	指数	1.5 ms
Tb^{3+}	绿	线组，紫外到红	绿：指数	1.8 ms
Dy^{3+}	黄和浅蓝—绿	线组，黄，浅蓝—绿，红外	黄：$(1+t/\tau)^{-1}$	150 μs
Ho^{3+}	浅绿—白	线组，蓝到红外	绿：$(1+t/\tau)^{-1}$	150 μs
Er^{3+}	绿	线组，紫外，绿，红外	绿：$(1+t/\tau)^{-1}$	370 μs
Tm^{3+}	蓝中带红	线组，蓝，红	蓝：指数	1.05 ms
Yb^{3+}	—	线组，红外	—	—
Yb^{2+}	深红	带，峰位于 1.66 eV	双指数	~10 μs



CaS:Eu、Tm被认为是当前应用较广的红色长余辉发光材料。但由于基质的吸湿性强，实际应用往往受到局限。Y_2O_2S:Eu、Mg、Ti作为新的红光发射长余辉荧光体有望替代CaS体系得以广泛应用。

(Ca，Sr)S:Bi^{3+}，Cu体系，由于Cu的引入，使原来的发射波长（450 nm）红移并提高了亮度。CaS:Bi^{3+}、K^+体系，由于K^+的引入，使基质吸收明显增强。

2）热释光与光致释光　具有深能级陷阱的荧光体受热被激发射，由于处在深能级陷阱中受热而激发的电子被复合，其余辉发射增强。这种发射称作热激励发光，也叫热释光。实际上热激励发光过程是发光材料将存储的激发能在温度升高时逐渐释放出来的过程。显然，热释光与发光材料的电子陷阱深度有关。碱土硫化物用作热释光材料的典型例子是：SrS:Ce，Sm；SrS:Eu，Sm以及（Ca，Sr）S:Ce，Bi。SrS:Ce，Sm的最强热释光峰在150℃左右，SrS:Eu，Sm甚至可以达到370℃。这些材料的特点是存储的激发能还可以通过红外线照射而释放出来。体系中Ce^{3+}或Eu^{2+}是激活剂，决定发光光谱。Sm^{3+}或Bi^{3+}是形成缺陷陷阱的掺杂剂，决定红外线可激励的波长，掺Sm^{3+}的波长范围0.8～1.4 μm，掺Bi^{3+}在0.5～1.0 μm。像SrS:Ce，Sm等上述这类材料，在长波长光作用下释放出光的现象又叫光致释光（或称为红外释光），这类材料称作光致释光材料。

SrS:Ce^{3+}，Sm^{3+}光致释光机理示于图18.4-40。简要描述为：假定Sm^{3+}形成电子陷阱，Ce^{3+}形成空穴陷阱，被Sm^{3+}捕获的电子通过吸收相应于陷阱深度能量的红外线并跃迁到导带，再经过晶格迁移后，与已捕获了空穴的Ce^{3+}复合，电子和空穴复合放出能量，激发Ce^{3+}的特征发射。

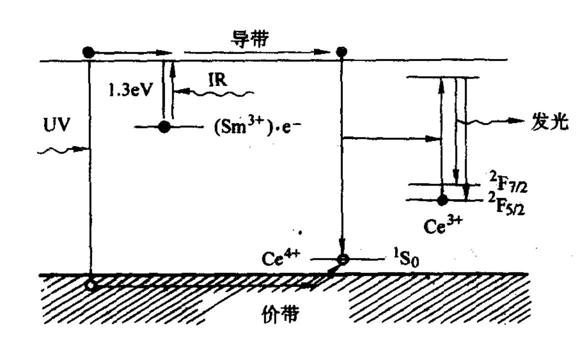


图18.4-40　SrS:Ce^{3+}，Sm^{3+}红外受激机制

(2) 电致发光

ⅡA-ⅥA族化合物用作无机电致发光材料基质，尽管由于容易吸湿，在制备、使用和回收过程中产生有毒的H_2S气体，使材料应用受到障碍，但是，ⅡA-ⅥA族化合物因其晶体结构和能带结构的特殊性，与ⅡB-ⅥA族化合物（如ZnS）比，具有较强离子性，可以存在多个发光中心，能够提供更多的发光颜色。因此，这类化合物仍作为重要电致发光材料而被深入研究，尤其是CaS:Eu^{2+}，CaS:Tb^{3+}和SrS:Ce^{3+}，作为多色电致发光薄膜的红、绿及蓝色组分已有大量报道。甚至SrS:Pr，K或SrS:Ce，K，Eu用作薄膜发光材料的白色组分也有研究。ⅡA-ⅥA族化合物形成的电致发光薄膜，一些主要体系和部分性能列入表18.4-14。

(3) 阴极射线发光

某些稀土离子及其他离子掺杂的碱土金属硫化物，特别是CaS体系被考虑用作阴极射线发光材料的研究对象，主要是因为这类体系在阴极射线激发下具有相对高的发光效率，如CaS:Eu，Ce（λ_{em} = 650 nm）发射能量效率比Y_2O_2S:Eu（λ_{em} = 627 nm）还高，而且猝灭温度高，发光颜色可调。但

表18.4-14　CaS和SrS粉末荧光体DC电致发光的颜色和亮度

磷光体	发光颜色	亮度/cd²·m⁻²	
		连续运转	脉冲
CaS:Ce^{3+}	绿	1 700 (70 V)	600 (110 V)
CaS:Er^{3+}	绿	300 (80 V)	85 (120 V)
CaS:Tb^{3+}	绿	17 (80 V)	50 (120 V)
CaS:Eu^{3+}	红	100 (50 V)	17 (120 V)
SrS:Ce^{3+}	浅蓝—绿	400 (70 V)	200 (110 V)
SrS:Mn^{2+}	绿	270 (120 V)	—
SrS:Cu，Na	绿	270 (70 V)	17 (120 V)

亮度仅为后者的80%。除亮度外，这类体系用作阴极射线发光材料，发光强度的饱和度问题尚未彻底解决。

(4) 基质及荧光体制备

仅以碱土金属硫化物为例，介绍制备方法及注意要点。碱土金属硫化物的制备可大致分为三种途径：

① 碱土金属氧化物或碳酸盐硫化。

② 碱土金属硫酸盐分解。

③ 不同原料硫化或还原。

有些方法，在反应中加入合适的助熔剂是必要的。助熔剂多为NH_4Cl或LiF等碱金属卤化物、碱金属硫酸盐、碱金属碳酸盐等。常用的硫化剂有Na_2CO_3 + S、Na_2CO_3 + Na_2S、S + C、H_2S和CS_2。还原剂为活性炭或氢气。

硫化剂和还原剂的选择要依据制备方法加以确定，通常制备方法有两种。

1）坩埚法　硫化剂或还原剂为固体。应加入适量的助熔剂，选择助熔剂时，既要注意到能够促进晶体生长和加速激活离子的扩散等有利方面，也必须注意到助熔剂组成离子会以杂质离子进入晶格，从而降低荧光体的发光效率等不利方面。因此助熔剂的种类和使用量应作综合选定。对于需要长时间高温反应的体系，经验方法是采用双层配置大小坩埚，大坩埚套在小坩埚外面，夹层中用适量活性炭充填，这可以防止硫化物氧化。合成CaS:Ce^{3+}的一些反应如下

$$CaSO_4 \xrightarrow{H_2 + H_2S} CaS$$

$$CaS + Ce_2S_3 + NH_4Cl + S \longrightarrow CaS:Ce^{3+}$$

$$或 CaSO_4 + Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + Na_2SO_4 + C \longrightarrow CaS:Ce^{3+}$$

$$或 CaCO_3 + Ce(SO_4)_3 \cdot 8H_2O + Na_2CO_4 + C \longrightarrow CaS:Ce^{3+}$$

此方法也称为熔盐法。

2）气流法　如硫化剂或还原剂为气流，反应可在管式炉内进行。如采用石英管作为反应容器，不可用碱金属盐类作助熔剂，因为在高温烧结过程中碱金属盐类蒸气可能与石英管发生反应。例如采用气流法制备CaS:Ce^{3+}的反应为

$$CaCO_3 + CeO_2 \longrightarrow CaO:Ce^{3+}$$

$CaO:Ce^{3+} \xrightarrow{H_2S + PCl_3} CaS:Ce^{3+}$（通入$PCl_3$气体，可以改善产物颗粒尺寸和分散度）

坩埚法和气流法两种方法比较，前者可获得较大尺寸和良好分散的颗粒，后者可通过高速气体组分和流速来控制产物化学计量比，因而可得到高效发光材料。制备方法不同，荧光体性质也有差异，如用熔盐法制得的CaS:Ce^{3+}比气流法制得的同样荧光体发射带宽，红移达160 nm。因此有时两种方法结合使用，得到的荧光体颗粒较细而且发光效率高。

其他碱土硫化物，原则上都可采用上述方法制备，如$SrSO_4$ + S + C（用淀粉或蔗糖作C源）→SrS。

硒化物制备方法与硫化物类似。

Sr和Ba的硒化物可通过相应的硝酸盐与淀粉和硒一起



灼烧而制得。产物中包的硒和多硒化物，在600℃真空退火则可清除。

2.3　ⅡB-ⅥA族化合物

ⅡB-ⅥA族化合物包括锌、镉、汞分别与氧、硫、硒、碲形成的系列化合物。这是一类研究得最多、十分有价值的化合物，其中大多数在可见区都可发光，如锌的氧化物、硫化物、硒化物、碲化物以及硫化镉，因为它们具有特殊的能带结构，有较宽的带隙（$E_g>2$ eV）。其中ZnS最具代表性，自19世纪中被发现具有特殊光学性能至今，已有百余年历史，但关于ZnS及其掺杂体系发光特性的研究仍是一个活跃领域[251]。

本节将以ZnS为主要例子，系统介绍ⅡB-ⅥA族化合物发光特性及ZnS型荧光体。

2.3.1　与发光相关的基本属性

（1）晶体结构

ⅡB-ⅥA族化合物晶体结构分两类：一类属于面心立方结构（闪锌矿型，表示为ZB）；另一类属于六方结构（纤锌矿型，表示为W）。在1 020℃时，立方闪锌矿结构可转换成六方纤锌矿结构，ZnO和ZnS都属六方纤锌矿结构。ZnO空间群为P_3^6mc，$\gamma=c/a$。在这些AB型结构中比较特殊的化合物是HgS，如图18.4-41所示。

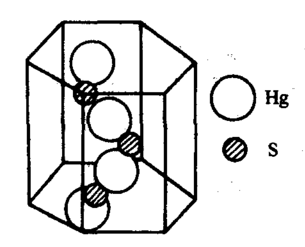


图18.4-41　AB型化合物HgS的结构

ⅡB-ⅥA族化合物的能带结构特征是导带由阳离子s轨道构成，价带由阴离子p轨道构成，属直接跃迁型半导体。这类化合物带结构适于用作发光材料基质。因直接带隙间跃迁产生的电子和空穴辐射，复合系数比间接跃迁情况下的系数大得多（约为4个数量级）。但实际上，大多数ⅡB-ⅥA族化合物荧光体的辐射跃迁并不是由带隙直接复合形成的，而是在基质中引入激活剂作为杂质，由杂质的能级间跃迁产生的。这种能级间辐射复合过程以及辐射几率与未掺杂基质相似，最典型的化合物是ZnS及ZnS:Cu，Al。在ⅡB-ⅥA族化合物中，ZnS带隙宽。虽然氧的元素电负性比硫大，但在氧化物中Zn的d轨道与价带混合使带隙变窄。这也是实际应用中ZnS更多被用作荧光体基质的原因之一。

图18.4-42示出了ZnS的能带结构。在三维空间里，能带结构采用电子波函数K来描述。标志所有电子运动状态需要整个K空间。晶体对光的吸收或辐射过程都与临界点密切相关。从导带跃迁到价带，当初始态能量与终态能量满足一定条件［$\nabla_k E_c=\nabla_k E_v=0$］时，临界点往往出现在布里渊区的某些高对称点上，即闪锌矿结构中的Γ、X和L，纤锌矿结构中的Γ、A和M。从图18.4-42中看出ZnS带结构中导带出现两个位于上能区的最小值，这两个最小值对ZnS用作高能激发薄膜电致发光极为重要。ZnS的带隙，$E_g=3.8$ eV。图18.4-43示出ⅡB-ⅥA族化合物带隙（E_g）与组成元素原子序数的关系。

（2）激子复合发光

激子是晶体中一种激发的电子的能量状态，是束缚在一起的电子空穴对。因此激子又是一个能量存储系统，也可将能量释放出来。ⅡB-ⅥA族化合物的发光是运动的激子通过

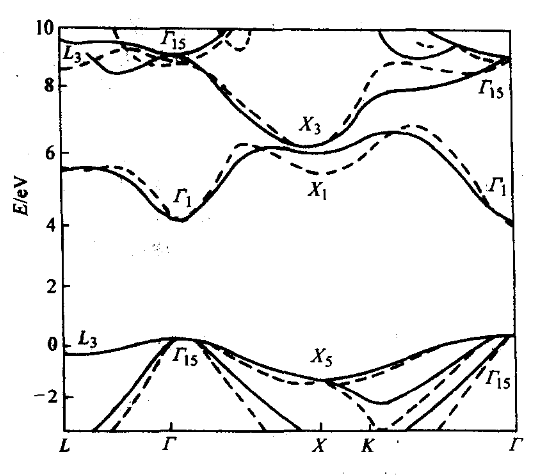


图18.4-42　ZnS的能带结构

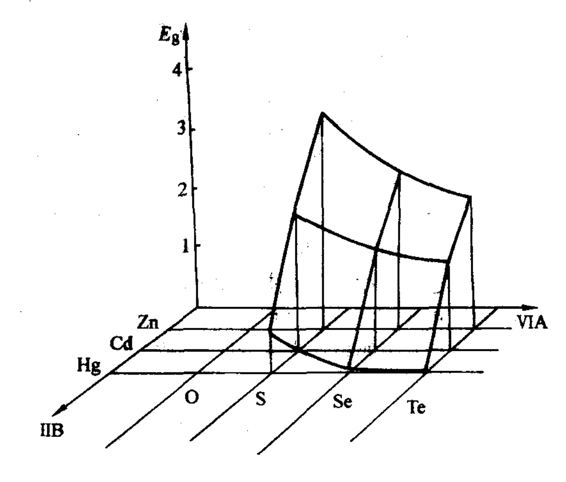


图18.4-43　ⅡB-ⅥA族化合物能带间隙（E_g）与其组成原子序数的关系

电子和空穴的复合产生的。甚至强电子束激发下，ⅡB-ⅥA族化合物都可以获得激光。如CdS晶体中得到的绿色激光输出，ZnS、ZnSe、ZnO、CdSe等晶体中都得到了激子复合激光。

在ⅡB-ⅥA族化合物低温吸收光谱和反射光谱中都可观察到激子结构。图18.4-44示出了ZnS的激子发光光谱。

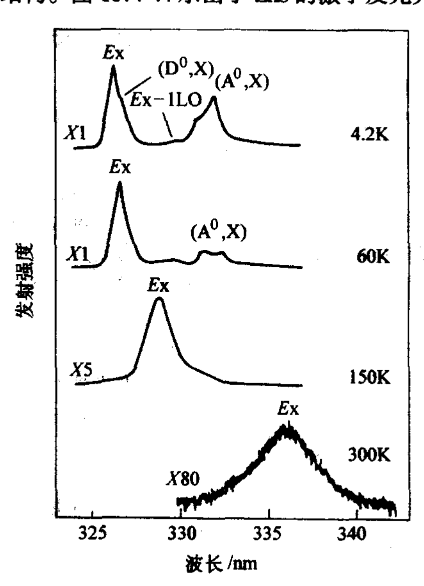


图18.4-44　不同温度下ZnS（闪锌矿结构）的激子发光光谱



表 18.4-15 列出了这类化合物的激子能量。激子与基质中痕量杂质复合，在低温下也会产生激子复合发光。闪锌矿型 ZnS 激子复合能量为 36 meV，因此高于室温就可以观察到激子发光。ZnO 的激子复合能约为 59 meV，纯 ZnO 室温下自由激子发射波长为 385 nm，甚至高温下（770 K）仍可观察到发光。

表 18.4-15　ⅡB-ⅥA 族化合物与发光有关的物理性质

化合物	晶体结构	晶格常数/10^{-10} m	静态介电常数	带隙能量/eV		激子能量 4 K/eV	激子束缚能/MeV	有效质量（m^*/m_0）	
				4 K	室温			电子	空穴
ZnO	W	$a=3.2403$ $c=5.1955$	$c\parallel 8.8$ $c\perp 8.5$	3.436	3.2	3.375	59	0.28	0.59
ZnS	W	$a=3.820$ $c=6.260$	8.6	3.911	3.8	3.871	40	0.28	$c\parallel 1.4$ $c\perp 0.49$
	ZB	5.409 3	8.3	3.84	3.7	3.799	36	0.39	
ZnSe	ZB	5.668 7	8.1	2.819	2.72	2.802	17	0.16	0.75
ZnTe	ZB	6.103 7	10.1	2.391	2.25	2.381	11	0.09	重：0.6 轻：0.16
CdS	W	$a=4.1368$ $c=6.7163$	$c\parallel 10.3$ $c\perp 9.35$	2.582	2.53	2.552	28	0.2	$c\parallel 5.0$ $c\perp 0.7$
CdSe	W	$a=4.30$ $c=7.02$	$c\parallel 10.65$ $c\perp 9.70$	1.840	1.74	1.823	15	0.112	$c\parallel 2.5$ $c\perp 0.45$
CdTe	ZB	6.481 8	10.2	1.606	1.53	1.596	10	0.096	重：1.0 轻：0.1

注：W 纤锌矿结构（六方）；ZB　闪锌矿结构（面心立方）。

（3）边缘发光

ZnS、ZnO 和 CdS 等低温下受激发后，本征吸收边缘低能一侧出现由许多等距的窄带组成的特征光谱结构的发射，这种发射称边缘发射（也称 Ewles-Kröger 发光）。边缘发射光谱的精细结构，温度越低越明显，其相对强度随能量下降而依次降低，如以 2.4 eV 时为 1.00，则在 2.4～2.2 eV 之间强度依次为 0.87∶0.38∶0.12∶0.030∶0.015。这些比率变化规律与泊松分布 $I_n=e^{-s}s^n/n$（$n=0.87$）非常吻合。$n=0$ 时的线为零声子线；$n=1, 2, 3, \cdots$ 时的线则是由纵向光学声子同步发射产生的。边缘发射与晶体结构有关，甚至与制备工艺条件也密切相关，制备时的不同温度、压力、气氛等都会影响边缘发射。

边缘发射的光子能量比能带隙宽度小，因此边缘发射被认为是一个价带中的空穴和一个被俘获在浅能级上的电子相复合而产生的。边缘发射过程通常采用 Lambe-klick 模型来描述，即首先是导带电子被俘获于定域能级上，然后由这些定域能级上的电子与价带空穴复合产生发光。

2.3.2　浅施主—浅受主对发光

即使是掺杂体系，由于晶体的空位或间隙（所谓物理缺陷）的存在，仍可观察到边缘发光。甚至红外激发，由于存在两步激发过程，依然可以产生边缘发射。图 18.4-45 是 CdS∶Eu 边缘发射的两步激发过程示意图。

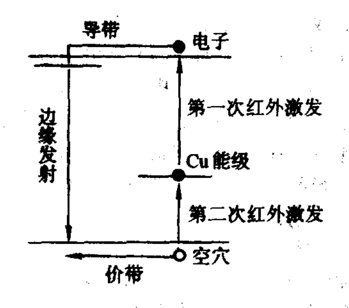


图 18.4-45　边缘发射的两步激发机理

边缘发射的相对强度比率遵循泊松分布，测得的 Huang-Phys-Peker 因子常数 S 及电子-声子相互作用强度都非常小，表明参与边缘发射的都是浅施主和浅受主。ⅡB-ⅥA 族化合物中施主和受主能级深度可从复合激子发射线、边缘发射光谱、施—受主能级和带间吸收光谱中测得。表 18.4-16 给出了施主（E_D）和受主（E_A）能级深度的测量值。由表 18.4-16 看出，边缘发光实际上是浅施主—浅受主对发光。

表 18.4-16　ⅡB-ⅥA 族化合物中施主与受主的能级深度，E_D 和 E_A　　meV

施主	E_{Dcalc}①	B	Al	Ga	In	F	Cl	Br	I	Li②
ZnS	110		100							
ZnSe	29±2	25.6	25.6	27.2	28.2	28.2	26.2			21
ZnTe			18.5				20.1			
CdS	33.9			33.1	33.8	35.1	32.7	32.5	32.1	28
CdSe	20±2									
受主	E_{Acalc}①	**Li**	**Na**	**Cu**	**Ag**	**Au**	**N**	**P**	**As**	
ZnS		150	190	1 250	720	1 200				
ZnSe	108	114	102	650	430	550	110	85 500	110	
ZnTe	62	60.5	62.8	148	121	277		63.5	79	
CdS		165	169	1 100	260			120 600	750	
CdSe		109								

① 近似有效质量的计算值；
② 间隙 Li。

2.3.3　深施主—深受主对发光

引入基质的杂质在晶格中起着施主或受主的作用。施主是正电中心，相应于陷阱能级。受主是负电中心，相应于发光中心能级。进入晶格的杂质可以形成浅能级，也可以形成深能级。浅能级，是指能级深度只有几个毫电子伏(meV)，跃迁能量稍小于带隙（E_g）宽度，定域能级与导带之间距离十分近。深能级，是指定域能级远离导带底之下，

跃迁能量比禁带宽度小些。如绿光发射的 ZnS:Cu, Al 和蓝光发射的 ZnS:Ag, Cl 等。深施主（或受主）是指处在深能级的施主（或受主）。在上述荧光体中，发光中心源于深施主或深受主，或源于施主/受主复合对。其中 Cu 或 Ag 为激活剂，是发光颜色的源发离子，Al 或 Cl 是共激活剂。它们作为电荷补偿剂，是激活离子形成发光中心过程不可缺少的掺杂离子。ZnS 属自激活荧光体，即在不掺杂激活剂情况下受激发后依然可发出蓝光。

讨论深能级施主与受主发光机制，经常利用的是 Schön-Klasens 模型。该模型要点是假定了发光是导带电子与稍高于价带的空穴复合产生的。图 18.4-46 是 Schön-Klasens 模型的能带结构示意图。

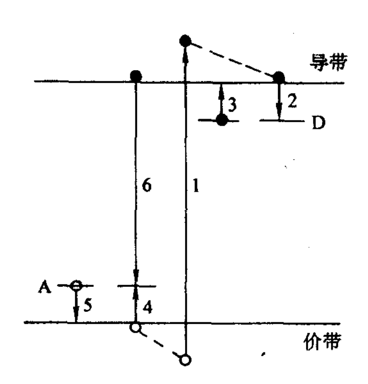


图 18.4-46 Schön-Klasens 模型能带
1—激发。价带产生空穴，导带产生自由电子；
2—电子被陷阱（D）俘获；3—热扰动，电子再回到导带；
4—空穴被发光中心（A）俘获；5—热扰动，空穴再回到价带；
6—导带电子与发光中心的空穴复合产生发光

Prener 和 William 针对 ZnS 为基，IB 族元素为激活剂（受主），ⅢA 或ⅦA 族元素为共激活剂（施主）的体系（如 ZnS:Ag, Cl 或 ZnS:Cu, Al），提出了施主/受主对发光概念。认为电子跃迁是从施主的激发态到受主基态完成的。实际上这种情况是在施主和受主同时进入基质晶格时发生的：由于正负电荷的静电吸引，施主受主趋于有序分布，形成近邻对或次近邻对，这种成对的施主/受主系统，波函数交叠，施主与受主各自定域能级将会消失。此时晶体中的发光中心是施主/受主集结形成的复合中心，即施主—受主对（D—A）发光中心。图 18.4-47 是发光材料中 D—A 对发光中心能级示意图。

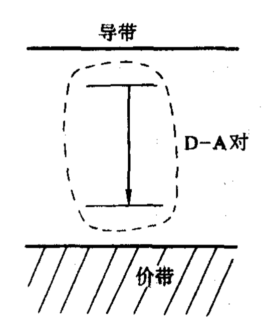


图 18.4-47 发光材料中 D—A 对发光中心能级图

2.3.4 典型荧光体

(1) ZnS 型荧光体

ZnS 型荧光体主要指 ZnS、ZnSe 等及其掺杂体系的发光材料。按发光类型可分为两大类：以 IB 族元素为激活剂，以ⅢA 或ⅦA 族元素为共激活剂的体系，属复合发光荧光体。过渡元素或稀土元素单掺体系，属于分立中心发光荧光体。ZnS 型荧光体应用十分广泛。

1) 复合发光荧光体

ZnS 及其掺杂体系

ZnS 为基质的复合发光荧光体的特点：

① 发光同时往往伴随光电导产生。因晶体受激发时电子进入导带，而导带中电子密度越大，光电导和发光同时增强。发光取决于辐射跃迁几率、复合截面和复合中心数目等。光电导取决于导带电子密度、电子迁移率和电荷分布等。

② 激活剂发光与基质 ZnS 能带结构系统之间关系极为密切，即 ZnS 中掺入的激活剂，其发光光谱特性难以同其自由离子状态的光谱相对应起来。光谱结构、形貌、半高宽及峰位都相似。

③ 荧光体发光特性与掺入的激活剂和共激活剂的浓度相对比率有关。如以ⅠB 族元素（Cu, Ag）为激活剂，ⅢA 族元素（Al, Ga, In）或ⅦA 族元素（Cl, Br, I）为共激活剂的 ZnS 型荧光体为例，可分为五类。图 18.4-48 示出的是 ZnS:Cu 荧光体中 ZnS 发光谱带与激活剂（Cu）—共激活剂浓度的关系。浓度范围 $10^{-6}\sim10^{-4}$ mol/mol。X 表示激活剂，Y 代表共激活剂，G：绿色带，B：蓝色带，SA 自激活，R—Cu 只有当ⅢA 元素作为共激活剂时才会出现。图中表示的 ZnS:Cu 几个发射峰，室温下，B-Cu 峰位位于 440 nm，G-Cu 峰位位于 520 nm，R-Cu 峰值位于 680 nm 附近，尚有红外发射带，SA 为蓝色发光位于 470 nm 附近。一般，与低温（4.2 K）相比，室温下发射光谱红移，并与 E_g 几乎成正比，而 SA 发光却蓝移。除 SA 发光外，发射光谱特性与共激活剂几乎无关。ZnS:Cu, Al 的 G-Cu 与 ZnS:Eu, Cl 的发射几乎相同，但 ZnS:Al 和 ZnS:Cl 与 ZnS 基质自激活发光光谱差异不大。ZnS:Al 稍有红移。

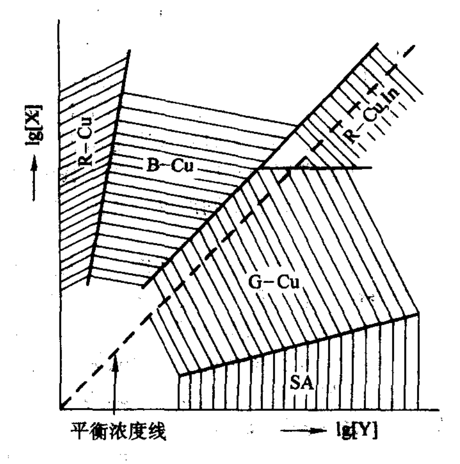


图 18.4-48 ZnS 荧光体五种发光类型
G-Cu 绿 Cu；B-Cu 蓝 Cu；R-Cu；In 红 Cu, In；SA 自激活蓝

ZnS 和 CdS 或 ZnS 和 ZnSe 均可形成二元固溶体，E_g 的变化与组分的改变也成正比。上述五种类型发光的特性，在双金属单硫属化物固溶体材料中也有类同表现。例如：$Zn_xCd_{1-x}S$:Ag, Cl（纤锌矿）中，由 $x=1$ 逐渐改变到 $x=0.4$，光谱则由 435 nm 连续变到 635 nm。这种红移几乎与 E_g 成正比，因此可以通过调节组成来获取想要得到的从蓝到红的各种不同发光颜色。当然，图 18.4-48 中各区域之间的分界线只是示意性的，发光由一种颜色连续变为另一种颜色，不可能有一条清晰的“分界线”。

上述五种荧光体发光的激发谱均由两个带构成：对应于 ZnS 基质的本征吸收边（或激子位置）的 325～340 nm，称作基质吸收带，以及对应于受主能级→施主能级（或导带）跃



迁的 360 ~ 400 nm 带，称作特征激发带。五种发光中，G-Cu 发光最重要，当激活剂和共激活剂的浓度相等时，容易实现电荷补偿，而且不存在特征极化。

ZnSe 及其掺杂体系

在ⅡB-ⅥA 族化合物中 ZnSe 的带隙较宽，因此 ZnSe 及其掺杂体系作为发光材料广泛用于蓝绿光输出激光器和发光二极管（LEDs）。S、Mg 或 Cd 掺杂的 ZnSe，可能形成带隙不等（较宽，较窄）的三元或四元复合体系，这种性质是制造异质结构器件不可缺少的。

掺杂：①n-型掺杂。ⅢA 族元素（如 Al，Ga 等）取代 ZnSe 中 Zn 格位，ⅦA 族元素（如 Cl，I 等）取代 Se 格位，形成 ZnSe 晶体中 n-型掺杂体系。②p-型掺杂。IA 族元素（如 Li，Na 等）取代 ZnSe 中 Zn 格位，VA 族元素（如 N，P，As 等）取代 Se 格位，形成 ZnSe 中 p-型掺杂体系。N_2 等离子体掺杂是目前获取 p-型 ZnSe 的最好方法，已用于制造 ZnSe 为基的激光二极管。

荧光体实例：①蓝绿光输出激光二极管。ZnSe 为基的蓝绿光输出激光二极管，用于新一代高浓度光学磁盘存储和激光打印。迄今已取得的最大成就是实现了 ZnSe 基激光二极管的室温连续运转。掺 Mg 的四元合金 ZnMgSSe，由于改善了晶格环境，使具有 ZnSe 激活层的短波激光输出成为可能，尤其是蓝绿光输出垂直腔表面激光器（VESELs）的重大进展，为ⅡB-ⅥA 族材料新器件的广泛应用打开了局面。②ZnSe 基发光二极管（LEDs）最新进展是，研究成功峰值在 489 ~ 514 nm 范围内，主峰位于 512 nm 的高亮度 LEDs。发光亮度为 17 lm/W（10 mA），室温下寿命超过 2 000 h。这种发光二极管的构成是：底物 ZnSe，n-型 ZnSe : Cl 层（3 μm 厚），活化区域 50 ~ 100 nm 的 $ZnTe_{0.1}Se_{0.9}$（绿光发射），p-型 ZnSe : N 层（1 μm 厚）。

荧光体制备方法：

① 基质 ZnS 制备

硫化氢沉淀法

$ZnSO_4$ 纯制除杂质（Cu，Pb，等渡金属等）如

$$ZnSO_4 \xrightarrow{H_2O_2} Zn(OH)_2/Fe(OH)_3\downarrow$$

$$\text{或 } ZnSO_4 \xrightarrow{H_2S\text{或}(NH_4)_2S} ZnS/Cu_2S\downarrow$$

本方法适于规模生产。但工艺较繁，使用有毒气体，属液/气相反应，需控制的因素多。

均相沉淀法

(a) 硫脲分解法

$$S{=}C(NH_2)_2 + 2H_2O + ZnSO_4 \xrightarrow[\Delta]{[OH]} CO_2\uparrow + (NH_4)_2SO_4 + ZnS\downarrow$$

(b) 硫代硫酸钠反应法

$$Na_2S_2O_3 + ZnSO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + S + ZnS$$

本方法在水溶液中进行，反应体系均匀，产物颗粒均匀，致密，性能稳定。但副产物多而杂，后处理工艺复杂。

气相法

$$Zn + 1/2S_2 \;\; 1\,100 \sim 1\,150℃ \;\; ZnS$$

本方法底物纯度高，但成本高。

② ZnS 掺杂荧光体制备　ZnS : Cu 常用作长余辉光致发光材料，通过共掺 Cu 或加入 Cd 来增大光存储能力或调节光色，特别是 ZnS : Cu 共掺稀土离子（如 Er），可以克服红外猝灭。这类荧光体制备，通常采用高温灼烧和低温包铜两种工艺。电致发光材料制备过程中特别注意掺入 Cu 的量要足够多。而光致发光材料制备时，尤其注意原料纯度和激活剂掺入量，Fe、Ce、Ni、Mn、Si 等不得超过 1×10^{-7}。$(1\sim2)\times10^{-8}$ 的 Cu 就可控制 ZnS 的发光。

③ ZnSe 为基的发光材料制备　先进的晶体生长工艺，在（100）GaAs 底物上不仅可以生长出高质量 ZnSe，而且可以获得晶格匹配的三元或四元复合物。这些工艺包括金属有机气相外延法（MOVPE）和分子束外延生长法（MBE）。低温生长工艺，成功地控制了背底杂质浓度。

金属有机气相外延法（MOVPE）

金属有机气相外延法生长 ZnSe 晶体，原料是 H_2Se 与二甲基锌（DMZn）或二乙基锌（DE Zn）气相混合物的高温分解，形成自由 Zn 原子和 Se 分子，在热底物表面发生不可逆的化合反应，生成 ZnSe。晶体生长：在大气压或低压下通 H_2 的冷壁反应器中进行。通过射频（RF）加热将底物加热到 300 ~ 400℃，通入 H_2 气，实现有机金属到生长区的转移。

生长高质量 ZnSe 薄膜，使用高纯原料，采用较低的温度是十分必要的。使用 DMZn 或 DEZn 作为原料时，由于含有 $(10\sim100)\times10^{-6}$ 杂质 Cl，会在 ZnSe 外延生长层中产生很强的复合激子发射。采用高纯 DMZn 为原料时，ZnSe 层的低温光致发光谱中呈现明显的自由激子发射（DMZn 纯化后 Cl 的检出限小于 5×10^{-6}）。

n-型掺杂。以 Al 或 Ga 取代 Zn 格位，以 Cl、Br 或 I 部分取代 Se 格位，采用 MOVPE 法生长 ZnSe 时，发现用乙烷基碘或正丁基碘化物作为碘源来掺杂，可以很好控制载体浓度。其浓度范围处于 $10^{15}\sim10^{19}$ cm^{-3} 之间。

p-型掺杂。以 Li 掺杂 MOVPE 方法可获得载体浓度高达 10^{18} cm^{-3} 的高电导（50 Ω^{-1}）p-型材料。N 掺杂，MOVPE 方法获得了高电阻 ZnSe 薄膜。但对 p 型掺杂而言，Li 的快速扩散导致了载体浓度可控性变差，由于 H 钝化引起 N 掺杂受主激活效率降低等问题还有待解决。

分子束外延法（MBE）

分子束外延法是在超高真空（UHV）条件下，通过原子或分子在晶体表面定向碰撞生长 ZnSe 半导体膜。采用 GaAs 作底物。MBE 方法必须有高真空表面分析和诊断技术相配合。生长过程中使用反射高能电子衍射（RHEED）装置来探测底物和外延膜。MBE 生长腔中气体组成通过四极矩质谱仪监测。

2）分立中心发光荧光体

分立中心发光，周围晶格离子对发光中心只起微扰作用。发光中心彼此孤立，发光决定于每个中心各自的能级结构。衰减规律属于分子过程：$I = I_0 e^{-\alpha t}$。

① 3d 过渡族离子掺杂及其发光材料

$3d^n$ 电子构型的二价过渡族金属离子（M^{2+}）与ⅡB-ⅥA 族化合物阳离子的半径相近，因此 M^{2+} 可以容易引入 ZnS、ZnSe、CdS、CdTe 等化合物中形成分立发光材料。在这些体系中除产生掺杂离子的吸收光谱和发射光谱外，还可观察到价带与掺杂离子之间或导带与掺杂离子之间的电荷转移吸收与发射。

在 ZnS 中常引入的 d 过渡族金属离子主要有：Mn^{2+}，Cu^{2+}（Cu^{+}）和 Fe^{2+}（Fe^{3+}）。Mn^{2+} 电子构型为 $3d^5$，光谱基态 $^6S_{7/2}$，第一激发态 ^4G。Mn^{2+} 在 ZnS 中占据 Zn^{2+} 格位，处于四面体 T_d 对称。基态定域在价带顶部以下的 3.5 eV 处，$^6S_{7/2}\rightarrow{}^4G$ 跃迁是禁戒的（$\Delta S = 1$），受晶场微扰，部分禁戒被解除，6s 在 T_d 晶场中以 $^6A_1$ 表示。故 $^6A_1$ 与 $^4T_1$、$^4T_2$、$^4A_1$、^4E 各劈裂能级之间跃迁成为允许跃迁，室温下 Mn^{2+} 发射光谱峰值位于 585 nm，归属为 $^4T_1$（^4G）$\rightarrow{}^6A_1$。半高宽值为 0.2 eV。ZnS : Mn^{2+} 单晶吸收带位于 535 nm、495 nm、460 nm、425 nm 和 385 nm，分别对应于 $^6A_1\rightarrow{}^4T_1$（^4G），$^6A_1\rightarrow{}^4T_2$（4G），$^6A_1\rightarrow$（$^4A_1$，^4E）（^4G），$^6A_1\rightarrow{}^4T_2$（^4D），$^6A_1\rightarrow{}^4E$（^4D）跃迁。零声子线位于 558.9 nm（17 891 cm^{-1}）。

Cu进入ZnS晶格，实验证明是以Cu^{+}形式存在，相关研究已有大量报道。在ZnS:Cu，Al中由于Cu^{+}是+1价，Al为+3价，因此晶格中实现了电荷补偿。激发时，Cu与Al均变为+2价。Cu^{2+}电子构型为$3d^9$，在晶场中能级被劈裂为$^2T_2$和^2E。$^2T_2$高于2E。Cu^{2+}的发光能级是$^2T_2$。如图18.4-49所示，从图中给出的Cu^{2+}和Al^{3+}的诱导吸收带可直接证明Cu绿带发光来源于施主/受主发射。此外，以Cu^{2+}的存在为依据，可以很好解释ZnS中Cu的红带发光偏振（极化）特性，以及ZnS中Cu、In红带发光偏振特性。

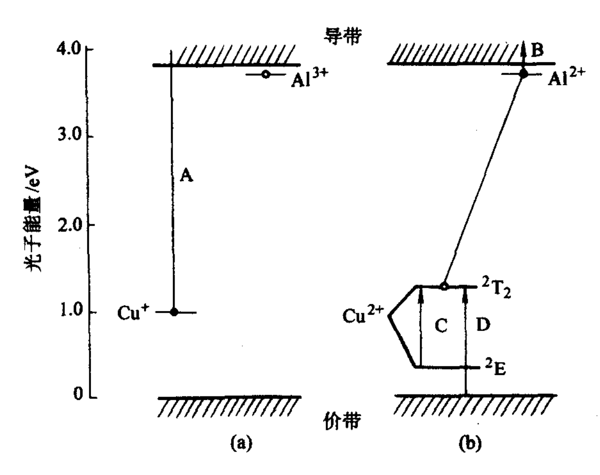


图18.4-49 ZnS:Cu，Al荧光体激发前（a）和激发过程中（b）的能级与吸收跃迁过程

Fe进入ZnS晶格以+2价形式存在。Fe^{2+}基态为^5E，最高激发态为$^3T_1$（^3H），最低激发态为$^5T_2$。发光能级为$^3T_1$（^3H）和$^5T_2$（^5D）能级。$^5T_2$（^5D）$\rightarrow ^5E$（^5D）跃迁，发射3.3～4.2 μm红外光，$^3T_1$（^3H）$\rightarrow ^5E$（^5D）跃迁，发射971 nm，$^3T_1$（^3H）$\rightarrow ^4T_2$（^5D）跃迁，发射1.43 μm。

② $4f^n$过渡族金属离子掺杂及其发光材料

绝大多数三价镧系金属离子在ZnS中都实现了掺杂。但ⅡB-ⅥA族化合物中引入三价镧系离子，属于不等价取代，而且阳离子及其化学性质也区别很大，所以难以实现高浓度掺杂。

ZnS不是典型离子晶体，镧系离子掺杂体系发光效率和发光亮度，一般都不高。ZnS:Tm^{3+}是相对好的发光材料，在阴极射线激发下产生蓝光发射，峰值位于487 nm，归属为$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$跃迁（见图18.4-50）。弱峰位于645 nm和757～800 nm，分别归属于$^1G_4 \rightarrow ^3F_4$和$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$跃迁。能量效率为0.216 W/W（ZnS:Ag，Cl，能量效率为0.23 W/W）。薄膜电致发光材料，镧系掺杂多以LnF_3形式引入ZnS基质。

ZnS:Eu^{2+}（绿光发射，550 nm）和ZnS:Ce^{3+}，Li^{+}（蓝绿光发射，480 nm）等荧光体也有报道。

（2）ZnO荧光体

ZnO荧光体是在还原气氛下灼烧纯ZnO粉末制备的。它的组成是$ZnO_{1-\delta}$，一般把它的化学式写作ZnO:Zn，表示晶体中的主要点缺陷是间隙Zn。阴极射线激发下发出白绿色光，是一种短余辉荧光体，又称为低压荧光体，作为低压荧光显示器件用于阴极射线飞点扫描管中。

ZnO:Zn的发射光谱由两个带构成，带峰分别位于390 nm和500 nm，如图18.4-51所示。但低压加速电子激发下只有一宽带。峰值位于495 nm，半高宽为0.4 eV，如图18.4-52所示。荧光体具有较高电导率，有良好的光电导性能，可用于真空荧光显示与场发射显示。低电压激发下荧光体发光效率受环境温度影响显著。

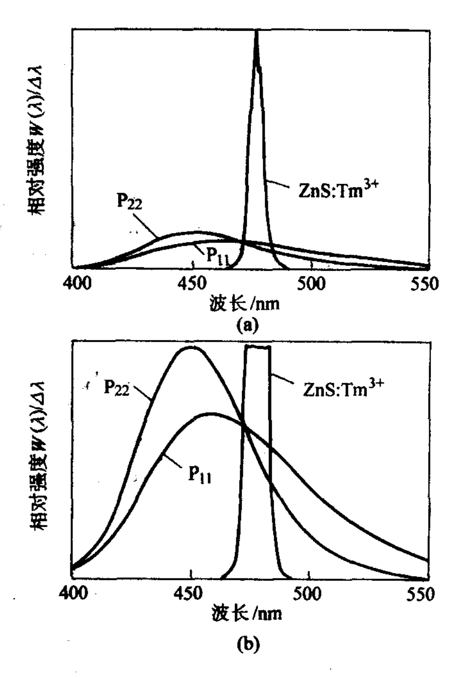


图18.4-50 ZnS:Tm^{3+}发射光谱
（阴极射线激发，P22，P11为ZnS:Ag，Cl的光谱）

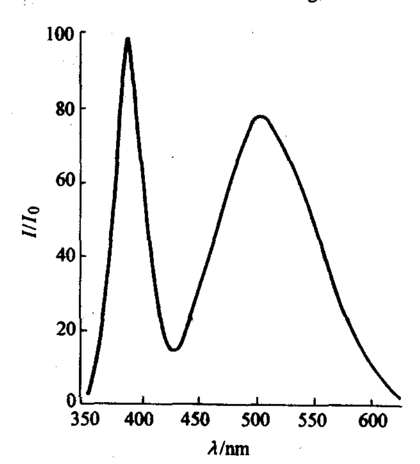


图18.4-51 ZnO:Zn的发射光谱

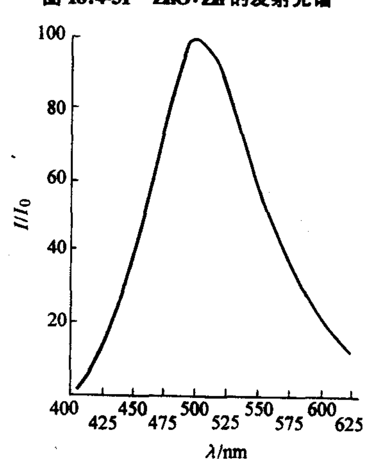


图18.4-52 制成荧光管后ZnO:Zn的光谱特性

ZnO:Zn荧光体发光中心的形成与发光机理仍在探讨中，通常认为，由于ZnO荧光体是在还原气氛中制备的，ZnO中存在过量Zn和氧空位［Zn过量约（5～15）×10^{-6}］，过量的Zn占据晶格点阵或处于晶格间隙，使晶格产生畸变，破

坏了晶体的周期性，在局部区域成为束缚电子状态，这些状态位于禁带中，形成定域能级，构成发光中心。由此看出，间隙 Zn 或氧空位参与了发光中心的形成。ZnO:Zn 荧光衰减快，衰减指数约为 1 μs，即室温下测量，激发停止后 1 μs，发光亮度便衰减到起始亮度的 1/e。因此认为，ZnO:Zn 发光是由一种双分子型复合而产生的，呈白绿色发光，色坐标 $x=0.240$，$y=0.410$。

2.4　ⅢA-ⅤA 族化合物

ⅢA-ⅤA 族化合物系指 B、Al、Ga、In 分别与 N、P、As、Sb 组合而成各类化合物。其中有重要的半导体材料 GaP、GaN、GaAs 和 InP 等。这些材料的实用形态是单晶或薄膜，主要用于发光二极管、半导体激光器。

表 18.4-17 列出了ⅢA-ⅤA 族化合物的特征性质。

表 18.4-17　ⅢA-ⅤA 族化合物

材料	晶体结构	晶格能/10^{-8} m		密度/g·cm^{-3}	熔点/℃	带结构	带隙(300 K)/eV	有效质量		迁移率/cm^2·V^{-1}·s^{-1}		介电常数		折射率
		a	c					电子	空穴	电子	空穴	ε_0	ε_∞	
BN	ZB	3.615	—	3.49		ID	7.2					7.1	4.5	2.12
	H	2.51	6.69	2.26		D	3.8					6.85 (⊥c), 5.09 (∥c)	4.95 (⊥c), 4.10 (∥c)	2.20
BP	ZB	4.538	—	2.97	>2 000	ID	2.0					11	8.2	3.0~3.5
BAs	ZB	4.777	—	5.22		ID	1.6	1.2	0.51 (h), 0.2 (l)				10.2	
BSb	ZB		—											
AlN	W	3.111	4.980	3.26		D	6.20					9.1	4.8	2.25
AlP	ZB	5.467	—	2.40	1 525	ID	2.45		0.63 (h), 0.20 (l)	80		9.8	7.5	2.99
AlAs	ZB	5.662	—	3.60	1 740	ID	2.15	0.5 1.56 0.19	0.5 (h), 0.26 (l)	180	290	10.1	8.2	3.2
AlSb	ZB	6.136	—	4.26	1 080	ID	1.63	0.39 1.64 0.23	0.5 (h), 0.11 (l)	200	400	12.0	10.2	3.45
GaN	W	3.189	5.185	6.10		D	3.39	0.2	0.8	380		9.5 (⊥c), 10.4 (∥c)	5.4	2.00
GaP	ZB	5.451	—	4.13	1 465	ID	2.27	0.25	0.67 (h), 0.17 (l)	300	100	11.0	9.1	5.19
GaAs	ZB	5.653	—	5.32	1 238	D	1.43	0.066 5	0.475 (h), 0.087 (l)	8 500	400	12.9	10.9	3.66
GaSb	ZB	6.096	—	5.61	712	D	0.70	0.042	0.32 (h), 0.045 (l)	4 000	1 400	15.7	14.4	3.82
InN	W	3.533	5.693	6.88	~1 200	D	1.8			250			6.3	
InP	ZB	5.869	—	4.79	1 070	D	1.34	0.079	0.45 (h), 0.12 (l)	4 600	650	12.6	9.6	3.33
InAs	ZB	6.058	—	5.67	943	D	0.35	0.023	0.41 (h), 0.25 (l)	33 000	460	15.2	12.3	3.52
InSb	ZB	6.479	—	5.78	525	D	0.18	0.014	0.40 (h), 0.016 (l)	78 000	750	16.8	15.7	4.00

注：ZB—闪锌矿；W—纤锌矿；H—六角；D—直接型；ID—间接型；h—重；l—轻。

从表中看出，这些化合物大体可分为三类：

第一类是两个低相对原子质量的元素组合而成的化合物，如 BN、BP、AlN、GaN。它们的能带隙都较大，熔点高。第二类是两个大相对原子质量的元素组合而成的化合物，如 AlSb、GaSb、InSb 和 InAs。它们的能带隙相对小，熔点低。第三类是组成化合物的两个元素相对原子质量大小属较轻或较重者。化合物的能带隙大小居前两者之间，落在近红外与可见光谱区域内。第一类属于轻材料，GaN 具有代表性。晶体结构为纤锌矿，有直接跃迁的能带结构，室温下能带隙宽度约为3.4 eV，可作为蓝色和其他颜色发光器件的材料。第二类，属于重材料，迁移率高，适用于红外区光检测。重材料多数是具有闪锌矿结构的 AB 型化合物。第三类材料包括 AlP、AlAs、GaP、GaAs 和 InP 等。这些材料和 AlGaAs、GaPAs、GAInP、GaInAs、GaAlPAs 等一些合金主要用作光电材料。例如 GaAs 单晶，属直接跃迁型，发射光子能量约为 1.4 eV，相应波长为 900 nm 左右，主要用于红外发光器件。

从上述分类中大体可看出，化合物的带隙宽窄与组分元素的电负性差值大小有关。第一类材料的离子性比第二类材料强，呈现出纤锌矿与闪锌矿结构上的明显差异，光学性质受能带结构影响显著。

GaP 单晶，闪锌矿结构，是半导体发光材料的良好基质，是典型的间接跃迁型材料，带隙处于红外与可见区之间，带间跃迁是禁戒的。通过掺杂可产生红、绿或黄光发射，广泛用于制作绿色发光二极管。

在ⅢA-ⅤA 族化合物电致发光研究中有重大进展。

① 发现了等电子陷阱特点，由此发挥了间接带材料的

潜力，充分地利用了 GaP 禁带宽度（$E_g = 2.27$ eV），又提高了发光效率。在 GaP:N 中，N 原子进入 GaP 晶格中的 P 格位，因 N 和 P 属同族元素，价电子数相同，所以 N 和 P 是互为等电子的元素。按理，N 在 GaP 中不会像其他半导体内一般的施主和受主杂质那样自身复合电子或空穴。但是由于 N 原子的元素电负性（$\chi_P = 3.0$）比 P 原子的元素电负性（$\chi_P = 2.1$）大，吸引电子能力更强，所以 GaP:N 中 N 原子捕获了一个电子，形成了等电子陷阱（或中心）。被捕获的电子被定域在 N 原子周围实际空间，其波函数会在动量空间大大伸展，使等电子陷阱在 Γ 点的波函数远远大于浅施主。

GaP:N 发光二极管高效的绿色发光，是因为在 GaP 中一个电子复合到 N 原子上，通过库仑势能可以使一个空穴复合到负电中心，于是在 N 原子上形成复合激子。N 中心上高效的激子复合，阻碍了可能形成的俄歇（Auger）复合，使发光效率得到提高。

等电子陷阱发光在 GaP 的其他掺杂体系中也被观察到。这些等电子陷阱主要由 Zn-O、Cd-O、Mg-O 或 Li-O-Li 等施主一受主复合物构成。每一个复合物与一个 GaP 分子都可以看作是等电子的。由于 O 势能的高度定域，这些复合物都可以像 N 原子捕获电子那样而形成复合激子，Zn-O 复合激子发光用于红光发射的 GaP 发光二极管。

② 利用窄的直接带和宽的间接带材料混晶来扩大发光波段，如把发红光的 GaAs 与 GaP 混晶得到 $GaAs_{1-x}P_x$ 单晶。随着 As/P 比不同，发光颜色不一样。$GaAs_{0.6}P_{0.4}$ 发出红光，峰值波长 650 nm，用于发红光的发光二极管。

③ 不使用等电子杂质而通过控制缺陷提高晶体质量，以减少辐射复合中心的形成。从而获得了纯绿色发光二极管。其机理被认为是与自由空穴和施主复合电子而产生的跃迁有关。

2.5 （Al，Ga，In）（P，As）

2.5.1 可见光发射的（Al，Ga，In）（P，As）

发可见光的（Al，Ga，In）（P，As），主要包括ⅢA-ⅤA 族三元或四元化合物：GaAlAs、GaAsP、InGaAsP、InGaAlP 等。基本属于闪锌矿结构，晶格常数随组成的改变而改变。就三元化合物而言，有的化合物如 GaAlAs，组成对晶格常数影响并不大，而主要取决于带隙能量，有的化合物如 GaAsP 的晶格常数受组成的影响明显。这些特性，在晶体外延生长中如何选取衬底十分重要。就四元合金而言，即使晶格常数不变，带隙也会改变。总之带隙能量与晶体结构、组成之间的匹配关系，是化合物获得可见光发射的重要因素。发光性能决定于晶体质量，晶体质量取决于晶体生长方法。

化合物半导体用作光学器件的薄膜晶体，生长方法主要有液相外延法（LPE）、气相外延法（VPE）和分子束外延法（MPE）。LPE 采用超饱和溶液重结晶；特殊的 VPE 法即金属有机化学气相沉积法（MOCVD）使用金属有机化合物，如三甲基镓（TMGa）和三甲基铟（TMIn）作为ⅢA 族元素材料气体来源。组分元素的分子或原子来源于固体或气体。

LPE 已用来生长 GaAlAs 半导体激光晶体、InGaAsP 晶体以及 InGaAsP/GaAlAs 半导体激光器横向模式稳定结构。LPE 方法存在的问题是难以控制外延层组分，不易生长出超薄层。如由于 Al 的偏析系数大，无法获得高质量 GaAlAs 和 InGaAlP 晶体。MBE 和 MOCVD 技术的发展，可以控制超薄层，才有可能制备多量子阱结构的发光器件。

为了实现半导体激光和发光二极管的异质结，需要有 p 型和 n 型半导体晶体。在Ⅲ-Ⅴ族化合物中以Ⅵ族元素（如 Se，S）作为 n 型掺杂剂，起施主作用，以Ⅱ族元素（如 Zn，Mg，Be）作为 p 型掺杂剂，起受主作用。ⅣA 族离子（如 Si，Ge）为掺杂剂时，视为两性杂质，如 Si 取代Ⅲ-Ⅴ化合物中Ⅲ族元素位置的原子时，起施主作用，若取代Ⅴ族元素位置的原子时，则起受主作用。取代位置取决于晶体生长条件。

图 18.4-53 给出了 GaAlAs、GaAsP、InGaAsP 和 InGaAlP 体系半导体激光器和发光二极管可用波长范围。半导体激光器的可用波长范围是受到限制的，因为激活层必须有一个直接跃迁型的能带结构，而要把注入载流子限定在激活层内就必须要有带隙能量比激活层能量更大的覆盖层，否则由于振荡波长变短会导致载流子从激活层逸出而无法实现短波输出。对于 InGaAlP/GaAs，GaAlAs/GaAs，InGaAsP/GaAlAs/GaAs 和 InGaAsP/InGaP/GaAsP 体系，已实现了 0.6 μm 波长的可见光振荡。发光二极管可用波长范围比半导体激光器宽，因为间接跃迁型化合物可用作激活层（发射层），不一定需要覆盖层。N 作为等电子掺杂体系的 GaAsP:N，发光二极管的电致发光效率高出 GaAsP 一个数量级。GaAlAs 和 InGaAlP 化合物，具有直接跃迁型能带结构，这些合金的可见光发射二极管发射谱带窄，亮度高。图 18.4-54 给出了这些化合物可见光发光二极管的电致发光光谱。

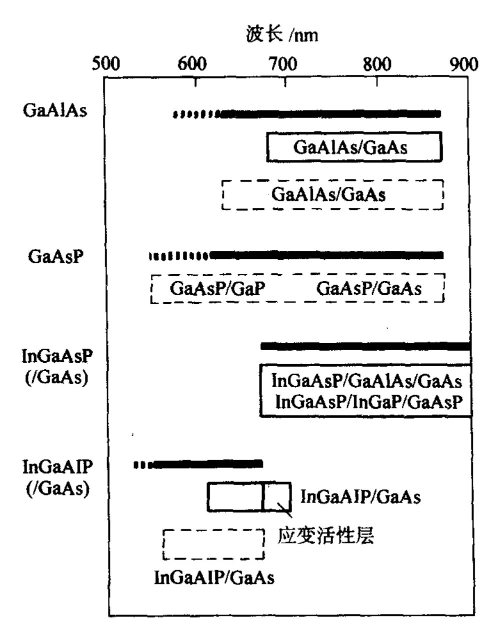


图 18.4-53 半导体激光器和发光二极管（LEDs）波长变化范围
—— 直接；--- 间接
□ 半导体激光器；⬚ 发光二极管

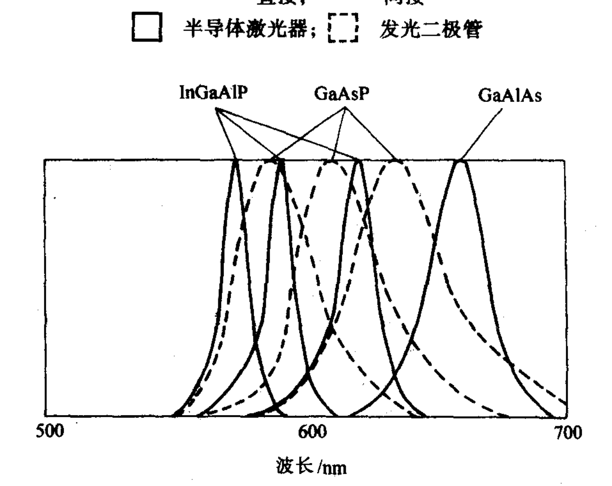


图 18.4-54 可见光 LEDs 的电致发光光谱

2.5.2　红外光发射的（Al，Ga，In）（P，As）

这类化合物主要指以 InP、InAs、GaAs 和 AlAs 为基质的、产生红外光发射的半导体化合物。至今，发射 1.0～1.6 μm 红外波段的二元半导体晶体尚未问世。目前多数采用以 InP 为基的三元或四元半导体，如 $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$。这类晶体带隙与晶格常数的匹配关系十分重要，有的四元化合物，即使晶格常数与衬底 InP 的晶格常数完全匹配，其带隙也会有很大变化，光发射波长范围也有改变。对应于 0.8～2 μm 发射的可能晶体与衬底：

① $0.83<\lambda_g<1.55$（μm）　$(Ga_{1-x}Al_x)_yIn_{1-y}As$（InP）

② $0.8<\lambda_g<1.7$（μm）　$Ga_{1-x}Al_xAs_ySb_{1-y}$（GaSb）

③ $0.92<\lambda_g<1.67$（μm）　$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$（InP）

④ $1.68<\lambda_g<2$（μm）　$Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$（InAs）

⑤ $1.8<\lambda_g<2$（μm）　$Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$（GaSb）

其中 $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$（InP）体系已广泛用作半导体激光器光波系统的光电二极管材料。$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ 中 x、y 与带隙能量（E_g）之间关系可表示如下

$$x=\frac{0.466y}{1.03-0.03y}\quad(0\leqslant x\leqslant 1)$$

$$E_g\ (\mathrm{eV})=1.35-0.72y+0.12y$$

由此看出，x、y 值相互关联，通过调整 x、y，方能使四元合金的晶格常数与衬底 InP 晶格常数（5.868 75 × 10^{-8} m）相匹配。带隙能量通过 Ga 或 As 含量体现出来。GaInAsP/InP 带隙能量与组分 x、y 之间关系如图 18.4-55 所示。

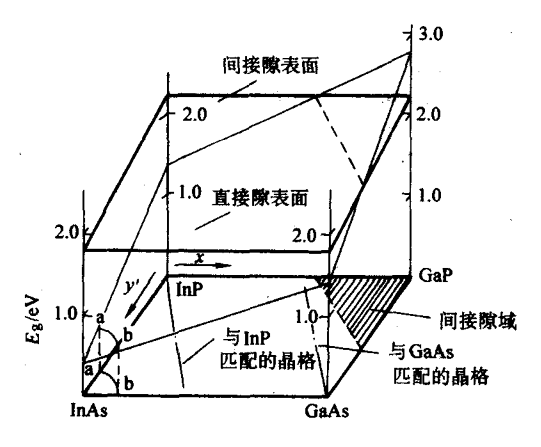


图 18.4-55　$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ 中组分与带隙能量的关系

多元化合物的晶体生长方法，主要有液相外延法（LPE）、金属有机化学气相沉积法（MOCVD）和化学束外延法（CBE）。LPE 法除了特殊情况仍使用外，已被 MOCVD 法和 CBE 法所替代。各种不同外延法生长的 GaInAs，杂质水平分别为 MBE：3×10^{15} cm^{-1}，MOCVD：8×10^{15} cm^{-1} 和 CBE：5×10^{14} cm^{-1}。

发射红外光的化合物，用于发射 1.0～1.6 μm 波长范围的半导体激光器，用作光纤通信中光放大的泵浦源。GaInAsP/InP，发射 1.3 μm 波长的半导体激光器，与石英玻璃光纤（其 1.3 μm 处折射率最小）十分匹配，有利于长距离通信，会大大降低输出损耗。1.3 μm 波长系统已被用于公共电话、网络和海底电缆等通信系统；1.48 μm 发射高功率半导体激光器，用作掺铒光纤放大系统的泵浦源，可用于长波网络和光通信系统。GaInAs/GaInAsP 系统发射的 1.55 μm 拟用于量子阱激光器。

2.6　GaN，SiC 发光

2.6.1　GaN 及其相关化合物的发光

GaN 及相关化合物，如 AlGaInN，属允许直接带间跃迁的ⅢA-ⅤA 族氮化物半导体发光材料。GaN，室温下带隙能量为 3.4 eV。AlGaInN 薄膜能量，室温下在 6.2～1.95 eV 间变化（与组成有关）。GaN 晶体属纤锌矿结构，由于带隙宽，可用作蓝色和其他颜色发光器件的材料。制作发光二极管，重要问题是制备 p 型晶体。新的研究结果表明，通过 Mg 掺杂可获得低电阻率的 p 型 GaN 及 AlGaN。在 Mg 掺杂的 p 型 GaN 中，Mg 为受主。在生长 GaN 晶体时，用 NH_3 作为 N 源，同时产生的原子态氢将 Mg 失活。晶体生长之后，在 N_2 气氛中热退火，H 原子可以从 Mg-H 复合体中脱出，Mg 重新活化。由此，制成了高亮度的蓝光发射的 GaInN/AlGaN 发光二极管（LEDs），也开发出蓝/绿色 GaInN 单一量子阱发光二极管。最新进展是获得了室温连续运转的 GaInN/GaN/AlGaN 异质结激光二极管（LDs）紫蓝色光输出。

GaN 及其相关发光材料研究的一些主要新结果：

1）n 型 GaN 与 p 型 GaN 膜　非掺杂的 GaN 通常表现为 n 型电导，施主可能全来自缺陷（如 N 空位或氧杂质）。掺 Si 或 Ge，可获得高载体浓度 n 型 GaN 膜。Si 掺杂 GaN 膜，载流子浓度在 1×10^{19} cm^{-1} 和 1×10^{20} cm^{-1} 范围内变化，光致发光光谱中可观察到 560 nm 附近强发射（深能级）和 380 nm 附近弱发射（带边发射）。

Mg 掺杂，用低能电子束轰击成功地获得了 p 型 GaN 膜。Mg 掺杂的 GaN 膜，N_2 气氛中退火也可以获得 p 型电导。因为 N_2 气氛中热退火，温度上升电阻率会突然降低，可由通常生长膜时的电阻率 1×10^6 $\Omega\cdot cm^{-1}$ 降低到 2 $\Omega\cdot cm^{-1}$。

2）GaInN 膜　通过双流金属有机化学沉积法（Two-Flow MOCVD）获得了高质量 GaInN 膜。在它的光致发光光谱中观察到 400 nm 发射（生长温度 830℃）和 438 nm 发射（生长温度 780℃），半高宽度都很窄，约 70 meV，归属于带边发射。$Ga_{1-x}In_xN$ 的带隙能量大小，在一定范围内取决于 In 的摩尔分数，两者间的关系如下

$$E_g(x)=(1-x)E_{g,\mathrm{GaN}}+xE_{g,\mathrm{InN}}-bx(1-x)$$

式中，$E_{g,\mathrm{GaN}}=3.40$ eV，$E_{g,\mathrm{InN}}=1.95$ eV，$b=1.00$ eV。

3）GaInN 在发光二极管和激光二极管中的应用　双异构发光二极管 GaInN/AlGaN，活性层上共掺有 Si 和 Zn，有强的蓝光发射，发光来源于 GaInN 活性层中的施主－受主对复合。20 mA 时，电致发光光谱 385 nm 附近出现一个高能的窄峰，这来源于 GaInN 活性层中的带-带复合。

单量子阱发光二极管中 GaInN，产生由蓝到黄的窄带发射。图 18.4-56 给出了 20 mA 正向电流下 In 摩尔分数不同的 GaInN 层蓝、绿、黄单量子阱（SQW）发光二极管的电致发光光谱。蓝光发射波长 450 nm，半高宽 20nm，绿光发射波长为 525 nm，半高宽为 30 nm，黄光发射波长约为 600 nm，半高宽为 50 nm。可以看出，波长红移，半高宽增大。这些高功率、高亮度、蓝绿光发射的单量子阱 GaInN 发光二极管

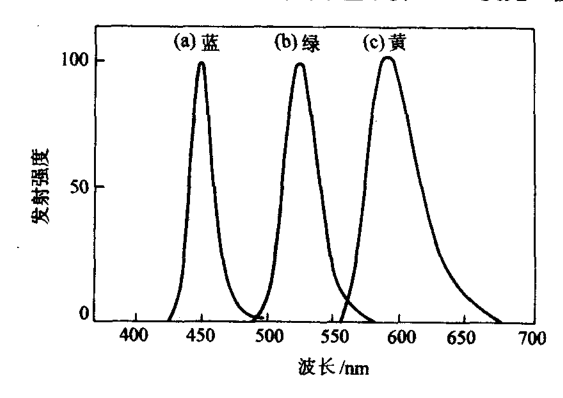


图 18.4-56　20 mA 正向电流下蓝（a），绿（b）和黄（c）SQWLEDs 和电致发光



与红光发射的 AlGaAs 发光二极管匹配组合，可开发全色显示发光二极管或白光发射灯用发光二极管。

多量子阱（MQW）激光二极管中 GaInN，室温下连续运转的发射光谱示于图 18.4-57。极限为电流为 160 mA，电压为6.7 V，150 mA 时观察到大量纵模，间隔 0.042 nm。正向电流增大到 186 mA 时，激光发射变为单模，并移向高能区。室温下，多量子阱激光二极管的 Stokes 位移大约为 100 ~ 250 meV。激光发射源于 GaInN 的类量子点态（dot-like state）。纵模中周期性肩带发射可能来源于 GaInN 阱层中富铟区形成的量子点的子能级间跃迁。GaInN 量子点尺寸估算为 35 × 10^{-10} m。蓝紫色 GaInN 多量子阱激光二极管室温连续运转，寿命可达 35 h。

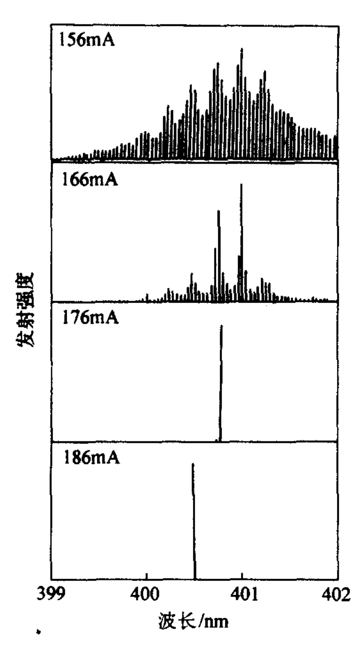


图 18.4-57　GaInN MQWLD$_3$ 室温连续运转不同电流下的发射光谱

2.6.2　SiC 发光

SiC 单晶，是人们最熟悉的ⅣA-ⅣA 族半导体化合物，具有间接带结构，属激子复合或施主-受主对再复合发光。

（1）SiC 晶体构型。

SiC 的结构特征具有多晶型性质，它由两种多晶型构成：具有六角结构的 α 型（H）和具有六方结构的 β 型（C）。其中 α 型是大量的，约有 130 种，参数 c 可从 ~ 5 × 10^{-10} m（二层，2H）变到 ~ 15 × 10^{-10} m（六层，6 H），甚至可变到 ~ 12 000 × 10^{-10} m（4 680 层）。α 型的最密堆积中 Si-C 对在第一层和第二层位置是确定的，而第三层堆积方式有所改变，变为 ABAB…方式，形成纤锌矿（六方）结构。对于 β 型，则堆积方式为 ABCABC…，形成闪锌矿（六方）结构。在这样多的堆积方式中，除 2H-SiC 外经常出现 3C-SiC，6H-SiC 和 4H-SiC。由于 SiC 晶体存在立方和六方格位对称，因此当杂质取代 Si 或 C 时，就会产生不同能级，就会呈现出不同光学特性。3C-SiC 和 2H-SiC 中各自都存在一个立方或一个六方格位，6H-SiC 中存在一个六方和两个立方格位，4H-SiC 中存在一个六方和一个立方格位。

（2）SiC 发光特性

SiC 属间接带结构，发光来源于激子复合或施主/受主对再复合。典型多晶型 SiC 的带隙能量，β 型（3C，E_g = 2.390 eV）低于 α 型（6H，E_g = 3.023 eV，4H，E_g = 3.265 eV；2H，E_g = 3.330 eV），而且 α 型中堆积层数越多，带隙越小。

在 3C-SiC 中从 N 施主复合的激子光致发光光谱中只能观察到一条零声子线，而在 6H-SiC 的光致发光光谱中会看到三条零声子线：一条是取代六方碳格位受主 N 复合激子产生的，另两条是位于六方碳格位的受主 N 复合激子产生的。六方格位的不等价性，受主 N 能级则不同，所以光谱特征会产生明显差异。

施主 - 受主对发光，典型实例是 SiC 中掺 N 作施主和掺 Al（或 B，Ga）作受主的共掺杂体系。在这种晶体中，复合于施主的电子和复合于受主的空穴，由于库仑力作用形成施主 - 受主对，产生施主-受主对复合的光致发光。

除激子复合发光和施主 - 受主对发光外，由离子注入产生的缺陷发光和定域中心发光也有报道。

3　有机发光材料

有机发光是指有机物在某种能量激发下产生的发光。有机化合物发光基本是有机物中局部电子系统反映出的分子整体行为，即分子结构中的单一分子决定有机化合物的发光。有机化合物的电子激发单线态发光，俗称荧光。电子激发三重态发光，俗称磷光。荧光及磷光分别来自电中性单线态和电中性三重态。

3.1　有机分子荧光

有机分子荧光源于有机分子的电子跃迁。图 18.4-58 是能量状态示意图，用以描述有机分子中的电子跃迁。图 18.4-59 是分子轨道的基态和激发态示意图，用以描述一个电子在轨道之间的跃迁过程。图中 LUMO 表示未被占据的最低分子轨道，HOMO 表示已被占据的最高分子轨道。电子跃迁是通过激发态与基态之间能量差来表述的。而要产生激发态，则必须满足 $\Delta E = E_{LU} - E_{HO}$，即分子吸收的能量必须等于（或大于）HOMO 与 LUMO 之间能量差。这种条件下，一个电子才能从 HOMO 激发到 LUMO，并产生从基态到激发态的电子跃迁。S 表示单线态的自旋多重性，T 表示三重态的自旋多重性，电子从 S_1 或 T_1 最低激发态返回到基态 S_0 实现辐射跃迁。$S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁称为自旋允许跃迁，$T_1 \rightarrow S_0$ 为自旋禁戒跃迁。发射谱与吸收谱呈镜像关系，如图 18.4-60 所示。$S_1 \rightarrow S_0$ 辐射跃迁所产生的发射（0，0 发射）与 $S_0 \rightarrow S_0$ 跃迁吸收（0，0 吸收），其波长（能量）相等。

然而，某些固态有机分子的荧光行为却有很大变化。这与两种因素有关：一是形成分子间复合物；二是分子间存在能量迁移和能量传递。激发态中形成的分子间复合体即为激发二聚体（excimer）和激发复合物（exciplex），它们与组分

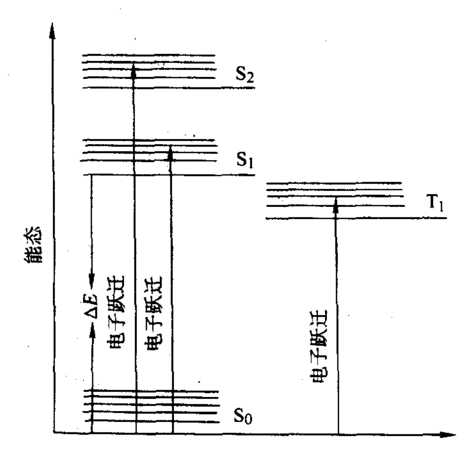


图 18.4-58　有机分子能级图和激发态类型
S_0，S_1，S_2 以及 T_1 分别表示基态、第Ⅰ和第Ⅱ单线激发态及第Ⅰ三重激发态



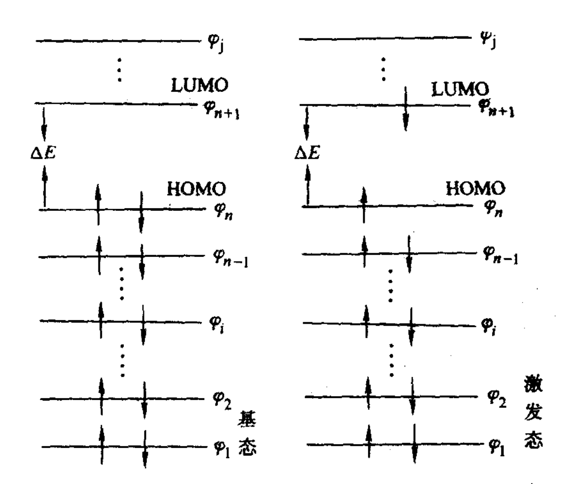


图 18.4-59 分子轨道能级图及基态和激发单线态的电子组态

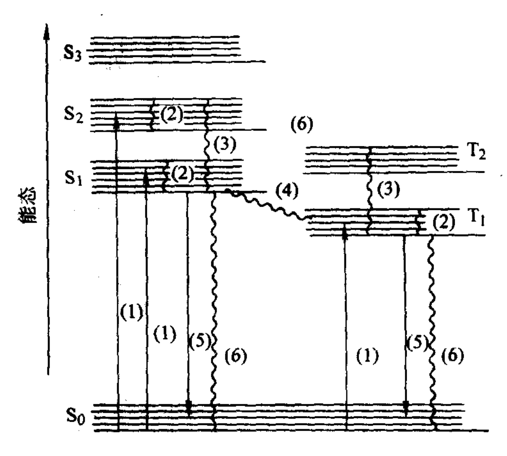


图 18.4-60 分子体系中的光物理过程

(1) 光吸收；(2) 振动弛豫；(3) 内部转换；(4) 体系间交叉弛豫；(5) 辐射跃迁；(6) 非辐射跃迁

分子产生的发射波长完全不同。固态有机分子间的快速有效的能量迁移和能量传递，也会使荧光光谱发生很大改变。固体中掺人的微量杂质，有的可能成为发光敏化剂，有的则可能成为猝灭中心。

3.2 有机荧光化合物

有机荧光化合物，多种多样，其发光主要取决于有机荧光分子。大体分为五类：

1) 芳香烃及其衍生物　包括联苯烃，具有稠芳香核的芳香烃，具有芳基乙烯基团和芳基乙炔基团的芳香烃。芳香烃化合物是有机荧光化合物的重要组成部分，其光谱覆盖于紫外到蓝区。引入取代物后，发射波长向长波移动。典型化合物有萘、蒽、菲、芘、对三联苯基和对四苯基化合物等。具有芳基乙烯和乙炔基团的聚苯烃，与聚苯烃具有十分相似的光学特性，如反式均二苯代乙烯、四苯丁二稀等。

2) 具有杂芳香环的化合物，包括五员及六员杂环衍生物。

3) 具有羰基的化合物。由于与羰基有关的 $n-\pi^*$ 跃迁同 π-共轭体系中的 π-π^* 跃迁之间复杂的平衡关系决定了单线激发态到基态的跃迁，因此不宜简单描述出这类化合物的荧光行为。已观察到具有强荧光发射的含羰基分子化合物，主要有香豆素、三羟基喹啉、酰替萘胺等。

4) 具有两个或三个荧光基团的化合物

5) 具有有机配体的金属配合物

金属与有机配体的配合物也是有机荧光化合物的一个重要组成部分，其中有些化合物的荧光发射光谱同有机配体的光谱相似，如 8-羟基喹啉-铝，最具有典型性。此外，金属配合物也可以产生掺杂离子的特征发射，如铕配合物。

编写：石春山（中国科学院长春应用化学研究所）



第5章　发光材料研究与应用的前景展望

19世纪末至今100多年以来，仅无机荧光体就已合成了几万种，但其中真正能获得实际应用的发光材料大约只有50余种，因此促进材料实用化的使命责无旁贷。对于已满足工业实用要求的这50余种无机发光材料，今后的重要任务是它们的二次特性的提高和最佳化，如荧光体颗粒形貌的改善、表面修饰，深入揭示光产生机理、传输和衰减过程等。

灯用材料领域，由于照明工程系统的发展，除普通标准荧光灯、小型荧光灯（节能灯）等灯用材料需求量急剧增加外，许多特殊灯（如防伪灯、杀菌消毒灯、诱蛾黑光灯、酒店或商品显色装饰灯、新型节能照明光源等）用类发光材料也都提出更高要求。照明用荧光体二次特性改进的突出任务之一是减少荧光灯中汞的吸收。汞的不可逆吸收是限制荧光灯使用寿命的一个因素。如果灯管内气态汞量不足，就不会产生稳定的气体放电。如果汞量过多，有害于环境。因此降低荧光粉层对汞的不可逆吸收是必要的。研究证明，汞的吸收与基质材料的酸度有关，一般地，基质酸性愈强对汞的吸收愈严重，如

$Y_2O_3:Eu^{3+} < BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+} < LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+} < Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$

解决的办法是：将酸性强的荧光体（如 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$）用一层薄的碱性氧化物（如 Al_2O_3）包覆起来。通过这样包覆并辅以其他技术手段，目前可使每只所用的灯管的汞含量近于3 mg。由于荧光灯不断要求小型化、紧凑化，所以增强照明灯用材料的光谱稳定性，延长灯的使用寿命，仍是未来的努力方向。

显示领域中，发光材料的应用更广泛，涉及彩色电视、电脑、示波器、雷达及电子显微镜等显像、显示系统。显示用荧光体二次特性改进的一个主要任务是提高彩电显示屏的对比度（发出光与环境反射光之比）。为了避免环境的光反射又不影响亮度，常在荧光体颗粒表面涂上一层颜料。这种颜料吸收所有反射的光，但却不吸收荧光体粉层发出的光。例如在彩电用红粉 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 表面沉积一层红色颜料颗粒 α-Fe_2O_3，用以改善红光亮度。

发光学中，应用基础理论研究的目的是为了预测、探找新材料，或者从本质上改善已有发光材料体系。这类研究如今正处在一个艰难阶段，面临着严峻挑战。

提高发光材料的效率，寻找新的高效荧光体，一直是发光材料科学的前沿研究课题。多光子发射或级联发射荧光体（mult-photon or cascade phosphor）有可能成为探找高效实用的发光材料的重要途径（如等离子体平板显示，PDP、无汞荧光灯用荧光体等），因为材料吸收一个高能真空紫外光子，释放出两个等能量的可见光子，可极大提高发光量子效率。对这类材料基质的基本要求是必须能带隙大、声子能量低，以避免基质的带－带吸收。

探找与发光二极管（Light-Emitting Diode，LED）匹配产生白光发射的荧光体（白光LED）是当前的一大研究热点，也是未来作为高效率、低能耗荧光体寻找目标之一。白光LED发光原理是：将发光粉涂在由电流直接激发产生蓝光发射的GaN LED芯片上，荧光体吸收部分LED发出蓝光后产生宽带黄光发射。发出的黄光与LED未被吸收而透过的那部分蓝光复合成为白光发射。白光LED要求匹配的荧光体应具有良好的化学与物理稳定性，要有较高的猝灭温度。因为白光LED芯片激发密度高，荧光体应能耐200℃高温。已经获得应用的荧光体是 $YAG:Ce^{3+}$（掺 Ce^{3+} 的钇铝石榴石）。正在研究探找中的体系主要有 Eu^{2+} 激活的多氮硅化物和碱土金属硅酸盐等。而且继蓝光LED作为激发源之后，下一个发展目标将是利用紫外LED作为激发源，激发多种荧光体发出蓝、绿、红三基色之可见光，混合而成白色，制成高效率、高显色性的光源。因此相应的荧光体的开发研究也是当务之急。

寻找新材料，关键问题是新体系的设计与合成、新材料的探索与制备。迄今为止，尚无完善可靠的理论能够预测化合物的组成、结构和性能之间关系。探索新的发光材料同样也没有完全可以遵循的指南，只能凭借经验，依靠一个一个实验合成大量组成结构不同的化合物，通过测试，从中筛选具有良好发光性能的化合物或新材料。发光材料的制备是一项多因素多位级的化学反应过程，需要摸索的条件多，需要安排的实验次数多，实验工作量大，因此，“正交试验”方法、计算机模式识别方法等用于探查试验，有可能较快速、较准确地获得最优化合成工艺结果。

组合化学（combinatorial chemistry）是20世纪90年代初兴起的一种新合成方法，其特点是能快速地同时合成大量具有相似结构的化合物，并能有效地从中筛选出所预想的功能化合物。这种方法又称为组合合成和筛选法（combinational synthesis and screening method）。文献对组合化学的基本操作作了详细描述：“在各种格式的掩模掩盖下，在惰性的耐高温的基板上（如单晶硅板、Al_2O_3 板、MgO板等）指定的众多的微区点上，依次用电子束轰击或激光溅射方法沉积各种成分和厚度不同的单质或化合物的薄膜（厚度约为10～100 nm），作为起始反应物，然后进行短暂的高温处理，使反应物互相扩散发生反应，于是在基板上就可以快速合成出几百种甚至几千种组成不同、性质差异的目标化合物，即产生了一个化合物的组合库（libriary）。对组合库中大量候选化合物（candidates）进行性能检测，例如用紫外光源照射，观察这些化合物的发光颜色和发光强度，可能找到基板上某个区域的候选化合物具有所需要的性质。根据它们的组成，再在另一块基板上设计并合成一套新的化合物组合库，从中分析检测出性能更符合要求的化合物。按照这个试样的化学组成，用常规的高温固相反应方法，合成出常量的产物，对其进行组成、结构和性质的分析测定，有可能发现一种新的功能材料。实验中使用的基板面积不大（约2.5 cm^2 或5.0 cm^2），可以在上面形成包括1 000个甚至数千个试样的组合库，而每个样品的组成均有不同的规律的变化。为此要制作一系列格式不同的掩模片，在基板上依次地进行掩盖，从而可以在基板上不同区域溅射沉积上不同成分不同厚度的反应物，整个操作是在计算机程控下进行的。”

组合化学用于发现新的发光材料已有报道，例如Danielson等应用固态组合化学方法发现了一种新的红光发射的光致和阴极射线发光材料，在设计的第三个试样组合库中最后发现，所获得的这种新的红色发光材料的组成是 $Y_{0.845}Al_{0.07}La_{0.06}Eu_{0.025}VO_4$。色坐标为纯红色，它的Eu含量是商品 $Y_{1.95}Eu_{0.05}O_3$ 的一半，仅0.025 mol，发光量子效率仅比商品低0.03。有文献报道，运用组合化学方法还发现了一种蓝白色发光材料 Sr_2CeO_4，这种新材料的发光机制是由配位氧 O^{2-} 向 Ce^{4+} 的电荷迁移态的激发和发射，而不是产生于价带电



子向 Ce^{4+} 中心的跃迁。分析证明晶体中不存在 Ce^{3+}。

量子点（quantum dots）是纳米发光材料研究的亮点，其特殊意义在于它未来的可能应用。量子点颗粒足够小（2～10 nm），这样小的颗粒形成的一种无散射的透明发光层，对电致发光显示或用作柔和光源都非常有意义。在医学上量子点可望用作光学成像的发光标记。

荧光体除用于标准照明灯和显示器件外，一些特定波长发射的发光材料将会受到格外重视，如复印机用蓝光发射荧光体 $Sr_2P_2O_7:Eu$（$\lambda_{em}=420$ nm）、皮肤病治疗紫外仪器用荧光体（La，Gd）$B_3O_6:Bi^{3+}$（$\lambda_{em}=311$ nm）以及防伪、广告装饰等显示或照明装置用荧光体，特别是用于医疗 X 射线影像增感屏的 X 射线荧光体（如 $BaFBr:Eu^{2+}$ 等）在飞机结构检测中已有广泛应用。有关 X 射线存储和光激励发光材料已见文献报道的虽有十几种（见表 18.5-1），但较为广泛使用的却只有 $BaFBr:Eu^{2+}$ 和 $BaFBr_{0.85}I_{0.15}:Eu^{2+}$，而且对它的存储 X 射线和光激励发光的物理还不是完全了解，功效是否已经完全发挥还有待深入探讨，寻找新的 X 射线存储发光材料仍然是重要研究课题。现有计算 X 射线影像系统，除技术上需要改进、设计思想需要创新外，最后所得影像的分辨率尚未超过 5 线对/mm，锐度也欠佳，这些与材料特性密切相关。要克服 $BaFBr:Eu^{2+}$ 影像板结构噪声，必须改进发光材料的颗粒形貌和影像板的制作工艺。总之，一种高效实时的 X 射线数字摄像系统，不仅医学影像诊断需要，也是工业无损检测所迫切期待的。

发光材料的发展，特别是无机荧光体研究与应用百余年进程表明，发光材料学是一门跨领域、多学科相互交叉、相互融合的学问，是科学与技术高度综合的研究领域。21 世纪，只有构筑新思路，推出新概念，才有可能发现或创造出新体系；只有提供更简捷更实用的合成方法和节能环保的更先进的制备工艺，才有可能促进发光材料的发展，并开辟新的应用领域。可以料想，在满足社会需求的同时，提高材料的实用化水平，也将会成为发光材料未来发展的一个重要目标。

表 18.5-1　主要 X 射线存储发光材料及其性质

发光材料	激励光谱峰值波长 /nm	发射光谱峰值波长 /nm	发光寿命 /μs
$BaFCl:Eu^{2+}$	550～600	385	7.4，7.8，8.0
$BaFBr:Eu^{2+}$	600～650	390	0.8，0.75，0.75
$BaFI:Eu^{2+}$	550～700	410	0.6
$BaFBr_{0.85}I_{0.15}:Eu^{2+}$	550～700	390	0.7
$RbBr:Tl^{+}$	735	433	0.35
$CsBr:Eu^{2+}$	685	440	0.7
$LaOBr:Bi^{3+}$，Tb^{3+}，Pr^{3+}	565～650	360	10
$Ba_5SiO_4Br_6:Eu^{2+}$	<500，610	440	0.7
$Y_2SiO_5:Ce^{3+}$，Sm^{3+}	670	410	0.035
$Y_2SiO_5:Ce^{3+}$	<500，620	410	0.035
$BaLiF_3:Eu^{2+}$	660	360～415	
$Ba_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$	680	435	
$M_5(PO_4)_3X:Eu^{2+}$ (M = Ca，Sr；X = F，Cl，Br)	550～650	450	

编写：石春山（中国科学院长春应用化学研究所）

参考文献

1 Blasse G., Grabmaier B C. Luminescent Materials. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1994

2 苏勉曾编著. 固体化学导论. 北京：北京大学出版社，1986

3 Feldmann C., Jüstel T., Ronda C R. and Schmidt J. Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. Adv. Funct. Mater., 2003, 13 (7): 511 ~ 516

4 Shigeo Shionoya, William M. Yen. Phosphor Handbook. Boca Raton: CRC Press. 1999

5 杨宏秀著. 无机固体化学. 天津：天津教育出版社，1995

6 孙家跃，杜海燕，胡文祥编. 固体发光材料. 北京：化学工业出版社，2003

7 李建宇编. 稀土发光材料及其应用. 北京：化学工业出版社，2003

8 刘应亮编著. 无机材料学基础. 广州：暨南大学出版社，1999

9 石春山，曹志成，叶泽人，姚金玉，高勇，李德成，安永林，徐如人. 变价稀土掺杂复合氟化物的水热合成及光谱特性. 发光学报，1996，17（增刊）：82 ~ 84

10 张立德，牟季美著. 纳米材料和纳米结构. 北京：科学出版社，2002

11 连洪洲（中国科学院长春应用化学研究所博士论文），氟化物无机纳米粒子的制备及其稀土掺杂体系的光谱性质，（2005 年）

12 Lian Hong-Zhou, Liu Jie, Ye Zeren, Shi Chunshan. Synthesis and Photoluminescence Propeties of erbium-doped BaF_2 Nanoparticles. Chem. Phys. Letters, 2004 (386): 291 ~ 294

13 Jüstel T, Nikol H, Ronda C. New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays. Angew. Chem. Int. Ed., 1998 (37): 3084 ~ 3103

14 Lei B F., Liu Y L., Ye Z R. and Shi C S. Novel indigo emitting long-lasting phosphors $CdSiO_3$: RE^{3+} (RE = Y, La, Gd, Lu). Chemistry Letters, 2003, 32 (10): 904 ~ 90

15 余宪恩编著. 实用发光材料与光致发光机理. 北京：中国轻工业出版社，1997

16 Okamoto S, Yamamoto H. Characteristic Enhancement of Emission from $SrTiO_3$: Pr^{3+} by Addition of Group-IIIb Ions. Appl. Phys. Lett. 2001, 78 (5): 655 ~ 657

17 Tissue B M. Synthesis and Luminescence of Lanthanide Ions in Nanoscale Insulating Hosts. Chem. Mater., 1998 (10): 2837 ~ 2845

18 Konrad A, Fries T, Gahn A, Kummer F, Merr U, Tideeks R, Samwer K. Chemical Vapor Synthesis and Luminescence Properties of Nanocrystalline Cubic Y_2O_3 : Eu. J. Appl. Physics. 1999, 86 (6): 3129 ~ 3133

19 Meyssamy M, Riwotzki K, Kornowski A, Naused S, Haase M. Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanomaterials: Particles and Fibers of $LaPO_4$: Eu, $LaPO_4$: Ce, and $LaPO_4$: Ce, Tb. Adv. Mater. 1999, 11 (10): 840 ~ 844

20 Huigmard A, Gacom T, Boilot J P. Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YVO_4 : Eu Phosphors. Chem. Mater. 2000, (12): 1090 ~ 1094

21 Lian H, Zhang M, Liu J, Ye Z, Yan J, Shi C. Synthesis and Spectral Properties of Lutecium-doped CeF_3 Nanoparticles. Chem. Phys. Letters, 2004, 395 (4-6): 362 ~ 365

22 村崎嘉典，荒井清隆，一ノ宫敬治. 新赤色長殘光荧光体. 希土類. 2000 (36): 146 ~ 147

23 雷炳富，刘应亮，叶泽人，石春山. 一种新的橙红色长余辉荧光材料 Y_2O_2S : Sm^{3+}. 高等学校化学学报. 2003, 24 (2): 208 ~ 210

24 雷炳富，刘应亮，叶泽人，石春山. 掺钐硫氧化钇的特殊余辉性质。高等学校化学学报. 2003, 24 (5): 782 ~ 784

25 石春山，唐功本，叶泽人. 红光发射长余辉荧光体及其制备方法. 中国. 发明专利. ZL 02 1 23914. 2. 2004 年 7 月 28 日

26 Kottaisamy M., Horikawa K., Kominami H., Aoki T., Azuma N., Nakamura T., Nakanishi Y., Hatanaka Y., Synthesis and Characterization of fine particle Y_2O_2S : Eu red phosphor at low-voltage excitation. J. Electrochem. Soc., 2000, (147): 1612 ~ 1616

27 苏勉曾等. 无机固体光、电、磁功能化合物的研究. 见：韩万书主编：中国固体无机化学十年进展. 北京：高等教育出版社，1998. 26 ~ 35

28 Dong Y, Su M-Z. Luminescence and Electro-conductance of BaFBr: Eu^{2+} Crystals during x-irradiation and Photostimulation. J. Luminescence. 1995, (65): 263 ~ 268

29 Kück S. Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers. Appl. Phys. 2001 (B72): 515 ~ 562

30 Su H Q, Jia Z H, Shi C S. $^6P_{7/2}$-Excited-State Decay Mechanism and Energy -Transfer Processes in $KMgF_3$: Eu^{2+} and $KMgF_3$: Eu-X (X = Gd, Ce, Cr). Chem. Mater. 2001, 13 (12): 3969 ~ 3974

31 Su H Q, Jin Z H, Shi C S. Study of energy transfer in $KMgF_3$: Eu-X (X = Gd, Cr, Ce) by the decay model of $^6p_{7/2}$ excited state of Eu^{2+}. Chem. Phys. Letter. 2001 (335): 17 ~ 22

32 Su H Q, Jia Z H, Shi C S. Stuy of Color Centers and Trace Oxygen in $KMgF_3$: Eu Single Crystal. Chem. Mater. 2002, 14 (1): 310 ~ 312

33 夏长泰，石春山. $BaLiF_3$: Eu^{2+} 一种新型 X 射线存储材料. 功能材料与器件学报，1996，2 (1): 59 ~ 63

34 Xia Changtai, Shi Chunshan. Irradiation Damage on $BaLiF_3$ Crystallite and Its Suppression by Rare-Earth Ion Doping. J. Electrochem. Soc. 1997, 144 (10), 3640 ~ 3644

35 Xia Changtai, Shi Chunshan. $BaLiF_3$ (Eu^{2+}): A Promising X-Ray Storage Phosphor. Mater Res Bull. 1997, 38 (1): 107 ~ 112

36 Rao C N R. Gopalakrishnan. New Directions in Solid State Chemistry. 2nd ed. London: Cambridge University Press, 1998

37 Tamatani Masaaki. Luminescence centers of transition metal ions. In: Shigeo Shionoya, William M. Yen. Phosphor Handbook. Boca Raton: CRC Press. 1999. 153 ~ 173

38 Meijerink A, Wegh R T. VUV Spectroscopy of Lanthanides:



Extending the Horizon. Materials Science Forum. 1999, 315-317: 11~26

39 Dorenbos P. The 5d Level Positions of the Trivalent Lanthanides in Inorganic Compounds. J. Lumin., 2000, (91): 155~176

40 Dorenbos P. The $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ Transitions of the trivalent Lanthanides in Halogenides and Chalcogenides. J. Lumin. 2000, (91): 91~106

41 石春山，林建华，苏勉曾，王世华，赵新华，非正常价态稀土元素化学．见：韩万书主编．中国固体无机化学十年进展．北京：高等教育出版社．1998．2~7

42 石春山，叶泽人，吴郢，高勇．单基双掺稀土三基色荧光体系研究．光电子·激光．1995 (6): 213~215

43 Wu Ying and Shi Chunshan, Electron transfer between Eu^{3+} and Ce^{3+} in $SrMgF_4$:Eu, Tb. Chin. Chem. Letters. 1995, 6 (5): 449~452

44 Wu Ying, Shi Chunshan. Electron transfer between Eu and Tb in complex fluorides。J. Alloys and Compounds. 1995 (224): 177~180

45 Wu Ying, Shi Chunshan. Observation of Eu^{2+} and Tb^{4+} in $SrMgF_4$:Eu^{3+}, Tb^{3+}. Solid State Commun. 1995, 95 (5): 329~333

46 吴郢，石春山．氟化镁锶中铕和铽的电荷迁移及其平衡解析．物理化学学报，1995，11 (10): 907~912

47 尤洪鹏，石春山．SrF_2:Eu, Tb 中稀土离子的价态变化．科学通报，1995，40 (13): 1194~1198

48 中国材料研究学会编．新型材料与表面技术．北京：化学工业出版社，1995.

49 吴郢，石春山．$MMgF_4$ (M = Ca, Sr, Ba) 体系中 Eu 和 Tb 的电荷迁移．化学学报．1996 (54): 468~472

50 Gao Yong, Shi Chunshan. Electron transfer between Eu^{3+} and Tb^{3+} in BaB_4O_7 Matrix, J Solid State Chem. 1996, 122 (2): 436~440

51 Gao Yong, Shi Chunshan, Wu Ying. Luminescence properties of SrB_4O_7, Eu, Tb phosphor. Mater. Res. Bull. 1996, 32 (5): 439~443

52 高勇，石春山，李德成．SrB_6O_{10} 中铕和铽的发光．科学通报，1996，41 (17): 1575~1579

53 Gao Yong, Shi Chunshan. The spectral properties of BaB_8O_{13}: Eu, Tb phosphor, J. Phys. Chem. Solid. 1996, 57 (9): 1303~1307

54 高勇，李德成，石春山．$M_2P_2O_7$:Eu, Tb 中铕的价态及其发光研究，发光学报．1996 (17): 118~122

55 Gao Yong, Shi Chunshan. Luminescent properties of $Ba_3(PO_4)_2$: Eu, Tb phosphors, Chin. J. Chem. 1996, 14 (5): 399~404

56 高勇，石春山．$Ca_3(PO_4)_3Cl$ 中 Eu, Tb 间电子转移．无机化学学报，1998，14 (2): 190~193

57 石春山，高勇．$Sr_2B_5O_9Cl$:Eu, Tb 中稀土离子间能量传递和电子转移竞争．中国稀土学报，1998，16 (专辑): 1101~1104

58 刘晓瑭，庄国雄，石春山．$CaBPO_5$: Eu, Tb, Ce 体系的发光及稀土离子间相关性．中国稀土学报，1999，17 (4): 694~696

59 刘晓瑭，庄国雄，石春山．$CaAl_xB_{1-x}PO_5$:Eu, Tb 体系的光谱特征．武汉大学学报（自然科学版）．2000，46 (化学专刊): 113~114

60 周建国，赵风英，张秀英，阮慎康，苏勉曾．$Al_{18}B_4O_{33}$:Eu, Tb 三基色荧光体系的合成和光谱特性．化学通报．1999 (1): 28~31

61 Chen W, Sammynaiken R. and Huang Y N. Photoluminescence and Photostimulated Luminescence of Tb^{3+} and Eu^{3+} in Zeolite-Y. J. Appl. Phys. 2000, 88 (3): 1424~1431

62 高勇，石春山．一种新的单基双掺稀土三基色荧光粉．化学通报，1996 (2): 29~30

63 高勇，何松，吴志云，石春山．单基双掺稀土三基色荧光体系的研究．中国稀土学报，1998，16 (专辑): 1095~1100

64 刘晓瑭，庄国雄，莫凤珊，陈毅昭，叶泽人，石春山．单基双掺稀土三基色荧光体系的发光特性．中国稀土学报，2000，18 (2): 106~108

65 石春山，叶泽人，高勇，吴郢，尤洪鹏．单基双掺稀土三基色荧光材料的制备．中国，发明专利，ZL 95104913·5．2000年1月22日；石春山，叶泽人，刘应亮，刘晓瑭，臧春雨．稀土发光材料的制备方法．中国发明专利，ZL01141983·0、2004年7月7日

66 Shi Chunshan, Ye Zeren, Liu Yinglian, Liu Xiaotang, Zang Chunyu. Process for Preparing Rare Earth Luminescent Materials. U. S Patent, US-2003-0057400-Al. 2003.3.27

67 刘应亮，李源英，杨燕生，石春山．$BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu^{2+} 中 Eu^{2+} 的发光中心．高等学校化学学报，1995，16 (1): 9~13

68 尤洪鹏，石春山．$MMgF_4$:Eu 体系中铕离子的发光中心及价态．发光学报，1995，(16): 224~229

69 石春山，叶泽人，曹志成，冯守华．变价稀土掺杂复合氟化物的水热合成及光谱．发光学报，1996 (17): 82~86

70 刘应亮，石春山．$KCaF_3$ 中 Eu^{2+} 的光谱性质和价态稳定性。无机化学学报，1996，12 (2): 172~175

71 刘应亮，李源英，杨燕生，石春山．Eu^{2+} 激活的 $LiAl_5O_8$ 和 Al_2O_3 的荧光性质．化学学报．1997，(55): 178~182

72 刘应亮，冯德雄，杨培慧，石春山．氧化物体系中 Eu^{2+} 的价态稳定性和转换．物理化学学报，1999，15 (5): 426~430

73 刘应亮，冯德雄，杨培慧，石春山．Eu^{2+} 在多相体系中的发光．高等学校化学学报．1999，20 (9): 1021~1026

74 刘应亮，冯德雄，杨培慧，石春山．Eu^{2+} 在多铝酸盐体系中的发光．无机材料学报，1999，14 (6): 969~973

75 Liu Yingliang, Shi chunshan. Luminescence centers and valence change of Eu^{2+} in $KCaF_3$. Mater Res Bull. 2000, (35): 689~694

76 刘应亮，冯德雄，徐如海，杨培慧，石春山．$BaMAl_{10}O_{17}$ (M = Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Mn, Co, Li) 体系的合成、结构和 Eu^{2+} 在其中的发光．无机化学学报，2000，16 (1): 63~67

77 Liu Yingliang, Shi Chunshan. Luminescent Centers of Eu^{2+} in $BaMgAl_{10}O_{17}$ Phosphor. Mater. Res. Bull., 2001 (16): 109~115

78 Shi Chunshan, Ye Zeren. The spectrochemistry of abnormal valence rare earth ions. In: Xu Guangxian rd, Proceeding of the second international conference on rare earths development applications, 1991. 755

79 徐叙瑢，苏勉曾主编．发光学与发光材料．北京：化学工业出版社，2004

80 Hua R N, Zang C Y, Chen S, Xie D M, Shi C S. Synthesis

of Barium Fluoride Nanoparticles from Microemulsion. Nanotechnology, 2003, (14): 588~591

81 Dorenbos P, Andriessen J, van Eijk C W E. $4f^{n-1}5d$ Centroid Shift in Lanthanides and Relation with Anion Polarizability, Covalency, and Cation Electronegativity. J. Solid State Chem., 2003 (171): 133~136

82 山家光男，谷井宣文，小玉展宏．蛍光体 $Ca_2Al_2SiO_7:Ce^{3+}$ の長残光メカニズム．希土類．2000, (36): 150~151

83 张献明，苏海全，石春山．$KZnF_3$：Eu，Ce 中 $Ce^{3+}\rightarrow Eu^{2+}$ 的能量传递．高等学校化学学报，1999，20（9）：1334~1339

84 Tan Y W, Shi C S. $Ce^{3+}\rightarrow Eu^{2+}$ energy transfer in $BaLiF_3$ phosphor. J. Phys. Chem. Solids. 1999 (60): 1805~1859

85 石春山，张献明，苏海全，叶泽人，臧春雨．氟化物基质中 $Ce^{3+}\rightarrow Eu^{2+}$ 的能量传递．中国稀土学报．1999，17（专辑）：616~619

86 张献明，苏海全，叶泽人，贾志宏，臧春雨，石春山．BaY_2F_8：Ce，Eu 中 Ce^{3+}-Eu^{2+} 能量传递和 Ce^{3+}-Eu^{3+} 的电子转移．高等学校化学学报．2001，22（3）：358~362

87 苏海全，贾志宏，石春山．$KMgF_3$：Eu-Ce 单晶中 Ce 的取代格位和 Ce→Eu 的能量传递．高等学校化学学报，2001，22（7）：1081~1085

88 Tan Y W, Shi C S. Optic and spectrascopy properties and charge compensation of $BaLiF_3$ doped with Ce^{3+}. J. Solid State Chem., 2000 (150): 178~182

89 尤洪鹏，石春山．MF_2：Eu，Ce（M：Ca，Sr，Ba）中稀土离子的价态变化．科学通报．1995，40（18）：1667~1670

90 Ronda C, Jüstel T, Nikel H. Rare Earth Phosphors: Fundamental and Applications. J. Alloys. Compounds. 1998, (275-277): 669~676

91 杨智，林建华，苏勉曾．$LnBaB_9O_{16}:Pr^{3+}$（Ln = La，Y）中 Pr^{3+} 的双光子发射．中国科学．B辑，2001，31（1）：37~41

92 Wegh R T, Donker H, Oskam K D, Meijerink A. Visible Quantum Cutting in $LiGdF_4:Eu^{3+}$ Through Downconversion. Science, 1999, 283, 663~666

93 Dorenbos P. Energy of the First $4f^7\rightarrow 4f^65d$ Transition of Eu^{2+} in Inorganic Compounds. J. Luminescence. 2003, (104): 239~260

94 李弘，贾志宏，冯守华，石春山．$KZnF_3$：Eu 的水热合成及其光谱性质．高等学校化学学报．2000，21（2）：1805~1808

95 刘应亮，冯德雄，杨培慧，石春山．氟化物中氧对 Eu^{2+} 发光的影响．暨南大学学报，2000，21（3）：81~83

96 Jia Z H, Su H Q, Feng S H, Shi C S. Mild Hydrothermal Synthesis and Optical Properties of the Complex Fluoride $KMgF_3$ Doped with Eu. Chin. Chem. Letters. 2001, 12 (11): 1047~1049

97 苏海全，贾志宏，石春山．$KMgF_3$：Eu-X（X = Ce，Cr，Gd，Cu）体系中 Eu^{2+} 的振动光谱和相关离子的格位取代研究．高等学校化学学报．2001，22（10）：1620~1624

98 贾志宏，李弘，苏海全，石春山．ABF_3：Eu（A：Li，K；B：Ba，Mg）中 $Gd^{3+}\rightarrow Eu^{2+}$ 能量传递．见：中国稀土学会编．中国稀土科技进展．北京：冶金工业出版社．2000．406~410

99 贾志宏，李弘，叶泽人，石春山．复合氟化物中缺陷对 Eu^{2+} 光谱的影响．高等学校化学学报．2002，23（3）：349~354

100 Liu Y L, Lei B F, Shi C S. Luminescent Propeties of a white afterglow Phosphor $CdSiO_3:Dy^{3+}$. Chem. Mater., 2005, 17 (8): 2108-2113

101 田部勢津久．波長多重通信用光増幅器における4f遷移確率の制御と廣帯域発光材料の開発．希土類．2002，(40)：148~149

102 石春山　曹炳富　唐功本　叶泽人　刘应亮．橙黄色发射稀土长余辉磷光体．中国．发明专利，ZL 02 1 48858.4.2004年10月6日

103 Herren M, Morita M. Near-infrared Circular Polarized Luminescence Spectroscopy of GMO: Er^{3+} Crystals. J. Lumin. 1996, (66-67): 268~271

104 村崎嘉典，荒井清隆，一ノ宮敬治．新赤色長残光蛍光体．希土類．1999 (35)：41~45

105 Ronda C R. Recent Achievements in Research on Phosphors for Lamps and Displays. J. Lumin., 1997 (72-74): 49~54

106 Karar N., Raj Suchitra., Singh F. Properties of Nanocrystalline ZnS: Mn. J. Cryst. Growth. 2004, 268 (3-4): 585~589

107 田部勢津久，花田禎一．通信帯域波長可変 Erファイバレ-ザの構築とその発振特性．希土類，2000 (36)：194~195

108 Nakamura S. GaN and related luminescence materials. In: shionoya Shigeo, Yen William M., ed, Phosphor Handbook. Boca Raton: CRC Press, 1999. 293~306

109 Tsutsui Tetsuo. Luminescence of organic compounds. In: Shigeo, Shionoya, William M. Yen Phosphor Handbook. Boca Raton-Boston-: CRC Press. 1999, 61~69

110 李文连编著．有机发光材料、器件及其平板显示．北京：科学出版社，2002

111 清水義则，阪野顯正，板東完治，森口泰延，阪井一彦．白光 LED 光源の開発．希土類，2002 (40)：150~151

112 Uheda K., Takizawa H., Endo T., Yamane H., Shimada M., Wang C-M., Mitomo M. Synthesis and Luminescent Property of Eu^{3+}-doped $LaSi_3N_5$ Phosphors. J. Lumin., 2000 (87-89): 967~969

113 Liu J, Lian H Z, Shi C S, Sun J Y. Eu^{2+}-Doped High-Temperature Phase $Ca_3SiO_4Cl_2$ A Yellowish Orange Phosphor for white Light-Emitting Diodes. J. Electro chem. Soc., 2005, 152 (11): G880~G884

114 Park J K., Kim C H., Park S H., Park H D., Choi S Y. Application of Stronthum Sillicate Yellow Phosphor for White Light-emitting Diodes. Appl. Phys. Lett., 2004, 84 (10): 1647~1649

115 Danielson E, Golden J H, McFarlan E W, Reaves C M, Weinberg W H, Wu X D. A combinatorial approach to the discovery and optimization of luminescent materials. Nature, 1997, 389 (6654): 944~948

116 Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, Golden J H, Haushater R C, McFarlan E W, Poojary D M, Reaves C M, Weinberg W H, Wu X D. A rare-earth phosphor containing one-dimensional chains identified through combinatorial methods. Science, 1998, 279 (5352): 837~839

117 Dujarda E., Mann S. Bio-Inspired Materials Chemistry. Adv. Mater., 2002, 14 (11): 775~788



第19篇

微 加 工 技 术

主　编　冯　稷

编　写　冯　稷　唐为华　杨海方
　　　　罗　强　金爱子　顾长志

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第1章 概 述

自20世纪60年代以来，半导体技术取得了飞速的发展，且已成为国民经济的一个重要组成部分。从半导体工业发展的历史来看，国际上集成电路芯片的发展基本上遵循摩尔定律，即集成电路的性能每18个月提高一倍，其加工图形的特征尺寸（CD）每3年更新一代，缩小$\sqrt{2}$倍，并且在可预见的未来，这一规律将持续到2010年。表19.1-1是国际半导体技术机构（ITRS）于2001年预计的在此后15年将会实现的芯片特征线宽。在半导体工业的这一发展过程中，微纳加工技术起着极其重要的作用，是半导体工业得以发展的基础。另一方面，人们从理论和实验研究中发现，很多材料在纳米尺度时，会呈现与大块体材料完全不同的性质，这些特异的性质具有广阔的实际应用和理论研究前景。研究和利用纳米尺寸效应的关键是实现纳米尺度的结构和器件。因此，微纳米加工技术无论在半导体工业还是在研究纳米尺度量子效应等物理现象中，都起着至关重要的作用。常规的微纳米加工技术一般可分为两种：曝光技术和图形转移技术（刻蚀或剥离），但为了满足生产及科研的需要，在纳米加工技术上不断突破，一批新的加工技术相继被推出，如聚焦离子束加工技术、纳米压印技术等。

表19.1-1 ITRS预计的15年内芯片特征线宽

nm

年份	2001	2003	2004	2007	2010	2013	2016
CD	130	100	90	70	50	30	22

1 曝光技术

曝光技术是微纳米加工中最关键的技术。最早发展起来的曝光技术是光学曝光。传统的光学曝光经历了接触式曝光、接近式曝光、分步重复投影式曝光到目前的扫描投影式曝光。其基本原理是：光经光学系统照射到设计好的掩模上将掩模图形投影到基片的抗蚀剂上，通过显影从而在抗蚀剂上获得所需要的图形，然后在经刻蚀或剥离工艺将图形转移到基片上。光学曝光在近20年的发展过程中，为了解决高分辨率和高产率的矛盾，经历了许多次变革，表19.1-2给出了几种光学曝光机的演变和参数变化情况。光学曝光的光源波长经历了436 nm（G线）、365 nm（I线）、248 nm（准分子激光KrF）和193 nm（ArF）的发展过程；数值孔径NA经历了0.35、0.45、0.55、0.6、0.75的演变过程；分辨率从1 μm发展到今天的0.1 μm。人们在不断寻求更短波长的光源和增大数值孔径的同时，也在掩模、成像和工艺等方面采用了移相掩模、光学邻近效应修正和离轴照明等分辨率增强技术来提高光学曝光的分辨率。

表19.1-2 几种光学曝光机的演变和参数变化

年份	1980～1991	1985～1998	1988～1999	1999～2003
光源波长/nm	436	365	248	193
分辨率/μm	1.0～0.5	0.8～0.28	0.5～0.13	0.18～0.1
NA	0.35～0.60	0.35～0.65	0.35～0.68	0.55～0.75
k_1	0.80～0.70	0.80～0.60	0.80～0.5	0.5～0.39

尽管光学曝光不断突破所谓的极限分辨率，是目前采用的主流光刻技术，但在解决2007年将要用到的70 nm和2010年的50 nm线宽上将遇到极大的困难。被誉为下一代光刻技术有力竞争者的极紫外曝光（EUVL）技术，也是光学曝光技术的延伸，在这一方面取得了重大的突破。它利用波长范围为11～14 nm的极端远紫外光源，用反射式聚光系统收集EUV辐射并投射到掩模版上，掩模版反射的EUV辐射把掩模图形在经过一个全共振反射的成像系统，缩小投影成像到涂有抗蚀剂的基片上，形成所需要的图形。EUVL将有可能从65 nm切入，一直可以延伸至35 nm甚至更高的分辨率，成为光学曝光未来的发展方向。

电子束曝光（EBL）技术采用高能电子束对抗蚀剂进行曝光从而获得所要图形。由于电子束的德布罗意波长小于0.01 nm，因此EBL技术不受衍射效应的影响，可获得极高的分辨率和焦深，并能直接产生图形。因此，EBL一出现便成为制造高精度掩模版的主要工具，同时也是加工用于特殊目的的器件和结构的主要方法，如低维人工结构的制作、光子晶体与左手材料的加工、各种纳米电子器件的制造等。但由于EBL生产率低，远小于目前对光刻生产能力的要求，限制了其进一步使用，在高分辨率条件下获得更高的生产率成为EBL研究的重点，电子束投影光刻（EPL）的研究由此产生。其中以具有角度限制的电子束缩小投影成像曝光系统（SCALPEL）及可变轴浸没透镜投影微缩曝光系统（PREVAIL）为代表，成为下一代曝光技术的有力竞争者。

其他的光刻技术还包括X射线光刻（XRL）及离子束光刻（IBL）等。X射线的波长很短（0.1～50 nm），曝光时通过掩模后的衍射和散射几乎可以忽略，因此可获得较高分辨率的图形。近年来人们一直致力于X射线光源和掩模版的研究，使其成为有竞争力的下一代曝光设备之一。离子束光刻采用液态原子或气态原子电离后形成的离子通过磁场加速及电磁透镜的聚焦或准直后对抗蚀剂进行曝光。IBL技术的原理与EBL相似，但离子的质量大，德布罗意波长更短，具有邻近效应小、分辨率比EBL高等特点，同时由于离子质量较重，使得在抗蚀剂上的曝光深度有限，一般不超过0.5 μm。IBL尚处于发展阶段，目前主要用作掩模的修补和特殊器件的修整。此外，目前还出现了一些新的光刻技术和方法，如干涉光刻、成像干涉光刻、全息光刻、原子光刻等，对现有的光刻技术形成了有益的补充和推动。

2 图形转移技术

在基片上形成抗蚀剂图形后，下一步一般是利用刻蚀工艺将图形转移到基片上，刻蚀技术是微纳米加工的另一主要技术。刻蚀工艺一般分为湿法刻蚀和干法刻蚀两种。

湿法刻蚀工艺中，基片浸没在一种化学溶剂中，该溶剂与曝露的基片发生反应，形成可溶解的副产品，抗蚀剂对刻蚀溶剂具有高的抗蚀性。湿法刻蚀是一个纯粹的化学反应过程，有着严重的缺点，如缺乏各向异性，工艺不易控制和过度的颗粒玷污，一般不能应用于小的特征尺寸，并且会产生大量的化学废液。但是湿法刻蚀有着高的选择比，通常不产生衬底损伤。因此，尽管该工艺已经不如以往那样普遍使用，但还是可以应用于非关键尺寸的刻蚀工艺中。

干法刻蚀是利用气态的原子、分子、离子等与表面的薄膜反应，形成挥发性物质，或直接轰击薄膜表面使之被刻蚀的工艺。与湿法刻蚀相比，干法刻蚀可以很容易地开始和结束，同时干法刻蚀具有高的各向异性，从而保证了小尺寸图形转移后的保真度。根据反应的过程不同，干法刻蚀一般可

分为化学干法刻蚀、物理干法刻蚀或介于二者之间的反应离子刻蚀（RIE）。图19.1-1给出了一个刻蚀工艺范围之内的刻蚀机理的划分。等离子体刻蚀实际上是气相化学刻蚀，等离子体本身只是促进气相化学刻蚀剂进行化学反应的条件，其化学反应的本质与湿法刻蚀一样，只是刻蚀剂与反应生成物均为气体。等离子体刻蚀速率高，选择性好，刻蚀均匀性好，可在同一装置内进行刻蚀与脱胶工艺。但仍具有一定的各向同性刻蚀，不利于刻蚀分辨率的提高。离子铣则是一种纯粹的物理刻蚀过程，它是在低压力腔内，由惰性气体的强束流轰击基片表面，基片表面原子在动能转移中获得能量，摆脱原子结合能的束缚从表面飞溅出来，从而达到刻蚀的目的。该工艺具有高度各向异性，刻蚀分辨率高，无钻蚀，但刻蚀速率几乎与基片材料无关，因此离子铣的选择比接近1。反应离子刻蚀技术（RIE）是一种物理作用和化学作用共存的刻蚀工艺，兼有等离子刻蚀和离子铣刻蚀的优点，不仅分辨率高，而且刻蚀速度也较快。因此，RIE刻蚀技术及其改进刻蚀技术（HDRIE、ICP、ECR、MERIE等）已成为深亚微米集成电路生产和纳米结构加工中的主流刻蚀工艺。

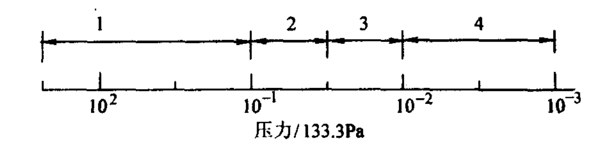


图19.1-1 腔体中不同气体压力下的刻蚀工艺类型
1—等离子刻蚀；2—反应离子刻蚀；
3—高密度等离子刻蚀；4—离子铣

与刻蚀技术相反的图形转移技术是剥离技术，大多数的GaAs技术围绕剥离技术发展，而不是刻蚀。利用蒸发或溅射的方法，在刻有抗蚀剂图形的基片上沉积薄膜材料，然后将基片浸到能溶解抗蚀剂的溶液里，直接沉积在基片上的薄膜将被保留，而沉积在抗蚀剂上的薄膜将随抗蚀剂从基片脱离。剥离工艺避免了对衬底的刻蚀损伤，并且由于无限的选择性，薄膜图形不会出现底切。

3 其他微纳加工技术

聚焦离子束（FIB）技术是在电场和磁场的作用下，将离子束聚焦到亚微米甚至纳米量级，通过偏转系统和加速系统控制离子束，实现微纳米图形的监测分析和纳米结构的无掩模加工。它用聚焦离子束代替了扫描电镜（SEM）及透射电镜（TEM）中质量较轻的电子束，使传统的显微分析观察和微加工技术的接合上有了新的突破。FIB技术主要应用于掩模版修复、电路修正、失效分析、透射电子显微镜（TEM）样品的制备、三维结构的直写等方面。另外，在微纳光电子器件、超导量子干涉器件及纳米生物器件的制备中也发挥了很大的作用。FIB技术的主要优点是以很高的精度实现复杂的微结构，但是微结构的尺寸受限于加工时间，较低的加工速度是FIB技术的最大缺点，另外在加工过程中引入的离子注入或污染等问题也是需要考虑的。

另一个新型的纳米加工技术是纳米压印技术。纳米压印是一种全新的纳米图形复制方法，采用预制好的压模在高分辨率的胶膜上压印形成纳米图形，通过去除残留胶以及刻蚀或剥离工艺将图形转移到基片。该技术从根本上解决了常规光刻存在的一些缺点，如光衍射局限、光散射等，可以在很大的区域内获得10 nm以下的结构，而且成本低，生产效率高。因此纳米压印可望成为一种工业化生产技术，从根本上开辟了各种纳米器件生产的广阔前景。2003年3月，纳米压印技术被美国麻省理工学院的《Technology Review》杂志评为“将改变世界的十大新兴技术”之一。但该技术离工业应用还有一定的距离，目前该技术主要提供单步的压印，无法进行精确的套刻，以实现复杂的器件结构，而且纳米尺度压模的制作也是一个难点。

此外，人们对以三维加工技术为代表的“几何技巧”也进行了大量的研究，采用包括薄膜截面微结构技术、侧墙技术、阴影技术、夹层薄膜技术、特殊成像等技术相结合的综合技术制作纳米尺度结构，形成了多样的纳米加工技术研究的新生长点。随着器件尺寸的小型化及信息技术发展的要求，更多的微纳加工技术将被开发、利用和集成，从而不断挑战微纳米加工的极限，促进纳米科学技术的发展。

编写：杨海方（中国科学院物理研究所）

第 2 章 微纳米加工中的光刻技术

1 光学曝光技术

光学曝光是利用光线将掩模版上的图形转移到衬底表面光致抗蚀剂薄膜上的一种工艺技术。光线透过掩模对光致抗蚀剂层进行选择性曝光，由于光致抗蚀剂层的已曝光部分和未曝光部分在显影液中的溶解速度不同，经过显影后，衬底上就形成了预期的光致抗蚀剂图形，以便进行下一步的刻蚀（etching）或溶脱（lift－off stenciling）等。

光学曝光时所用的光线通常是紫外光，这是因为这个波段中的光线容易使光致抗蚀剂感光。掩模版通常是在透明的石英或玻璃板上按照设计的图形沉积一层铬膜而成的，铬膜对于紫外线来说是不透明的，因此掩模版上透明的和不透明的区域就形成了将要转移到光致抗蚀剂薄膜上的图形。光致抗蚀剂又被称为光刻胶，它是一种对光敏感的有机化合物，曝光时它会发生交联、聚合或分解等光化学反应，从而改变在显影液中的溶解性；在光刻工艺中，光刻胶只是用于图形转移的一种临时材料，以便作为掩模对其下面的介质膜、金属膜、多晶硅膜或者单晶硅衬底表面进行选择性刻蚀或溶脱等，当图形转移到这些加工层上以后，光刻胶就要被去除。

光学光刻与其他的光刻技术类似，具有两种基本的工艺类型：正性光刻和负性光刻。正性光刻把与掩模版上相同的图形转移到晶片上，而负性光刻则是把与掩模版上相反的图形转移到晶片上。这两种基本工艺类型的主要区别就在于所用的光致抗蚀剂的种类不同，正性光刻所用的是正性光刻胶，而负性光刻所用的是负性光刻胶。需要注意的是，所谓的掩模版上的图形是指掩模版上不透明区域（即铬膜）所形成的图形。

对于正性光刻工艺，正性光刻胶在未曝光时不溶于显影液，曝光后可溶于显影液。对应于掩模版透明区域的光刻胶被曝光，将溶于显影液而被除去；而对应于掩模版不透明区域的光刻胶没有被曝光，仍将保留在晶片上，这样形成的光刻胶图形与掩模版上的图形相同。

在负性光刻工艺中，负性光刻胶在未曝光时可溶于显影液，曝光后则不溶于显影液。对应于掩模版透明区域的光刻胶被曝光而硬化，将保留在晶片上；而对应于掩模版不透明区域的光刻胶没有被曝光，它们将溶于显影液而被除去，这样形成的光刻胶图形就与掩模版上的图形相反。

在半导体光刻技术中，最早使用的主要是负性光刻胶。负性光刻胶对硅片有着良好的黏附性，对刻蚀的阻挡作用也较强，但是它在显影时会发生变形和膨胀，其分辨率通常只能达到 2 μm。到了 20 世纪 70 年代，正性光刻胶的黏附性得到改善，它逐渐成为光刻工艺中的主流光刻胶。正性光刻胶在未曝光区域不受显影液的影响，因此在光刻过程中转移到光刻胶上的图形会保持其形状和尺寸，产生良好的分辨率。正性光刻胶具有良好分辨率的另一个原因是其对比度较高，它可以更好地分辨掩模版的亮区和暗区，在光刻胶上形成侧壁陡直的图形。

对于光刻技术而言，分辨率和套准精度是两项重要的性能指标。分辨率是将晶片上两个邻近的特征图形区分开来的能力。分辨率越高，器件的特征尺寸就可以做得更小。套准精度是指晶片表面上存在的图形与掩模版上的图形对准的精确程度。掩模版上的图形应该逐层对应地准确转移到晶片上，套准误差显然会影响晶片表面上不同图形间总的布局宽容度，从而限制了器件的特征尺寸。

光学曝光作为半导体器件和集成电路制造中最为关键的工艺，对于集成电路芯片和微系统等的发展有着极其重大的贡献，被人们认为是集成电路制造工艺发展的驱动力。尽管光学曝光技术有其难以突破的分辨率极限，但随着曝光光源的改进，以及相移掩模技术、光学邻近效应修正和离轴照明等分辨率增强技术的应用，其分辨能力还可以进一步得到延伸，仍然将是近年来的主流光刻技术。

2 光学曝光的原理及设备

光学曝光的原理很简单，光源发出的光线透过掩模版，将掩模版上的图形复制到衬底表面，使得涂覆在衬底表面的光刻胶层按照掩模版上的图形感光。经过后续的显影和定影工序后，即可得到由光刻胶形成的图形。

光学曝光对光源的要求是光线的能量能够激活光刻胶，而光刻胶则要对特定波长的光线有化学响应。紫外光一直都是形成光刻图形的常用光源，目前典型的两种紫外光源是汞灯和准分子激光。

汞灯是由密封在石英管中的两个导电电极构成的，石英管中填充汞蒸气，当电极之间加上一个几千伏的脉冲电压时，石英管中的汞蒸气启辉产生等离子体，汞灯的高压电源维持等离子体的稳定。这个辉光放电过程产生的特征光谱包括波长 240 nm 到 500 nm 之间的紫外线，主要有 G 线（436 nm）、H 线（405 nm）和 I 线（365 nm）等，用滤波器阻挡不需要的波长的光线后，就得到了所需波长的曝光光源。

汞灯发射深紫外及深紫外以下波长光线的效率很低，而准分子激光器正好在这个波段能够提供较大的光强。准分子是指激发态原子形成的二聚体，通常是指由两个相同原子构成的分子，也用来表示由惰性气体原子和卤素构成的分子。这些分子只存在于准稳定的激发态，激发态衰变时会产生激光辐射。激光器通过脉冲放电来激发高压的惰性气体和卤素混合物，从而维持着激发态分子的数量，这样就可以得到所需的激光。

表 19.2-1 列出了光学曝光所用的几种主要的紫外光波长。随着曝光波长减小，分辨率可以得到提高。

表 19.2-1 光学曝光所用的主要紫外光

nm

波长	名称	发射光源
436	G 线	汞灯
365	I 线	汞灯
248	深紫外	汞灯或 KrF 准分子激光
193	深紫外	ArF 准分子激光
157	真空紫外	F_2 准分子激光

用于光学曝光的设备简称为光刻机，有时又被称为对准机。根据曝光时掩模版与晶片之间的位置关系，光学曝光可以分为接触式曝光和投影式曝光两种类型。与此相对应，大体上可以把光刻机分为接触式光刻机和投影光刻机两大类。

接触式光刻是最简单的光刻类型，其原理如图 19.2-1 所示。它最初用于平面型晶体管的研制，后来被用于半导体集成电路制造工艺。图 19.2-2 示出一种典型的接触式曝光系统，在接触式光刻机中，掩模版的铬膜面朝向晶片一侧，被置于掩模版支承架上，涂覆光刻胶的晶片被安放在晶片台



上，通过调整晶片台，使掩模版上的图形和晶片上已有的图形对准，然后使晶片台继续上升，掩模版与晶片表面的光刻胶涂层直接接触，曝光时紫外光通过掩模版的透明区域，掩模版上的图形就被转移到光刻胶涂层上了。

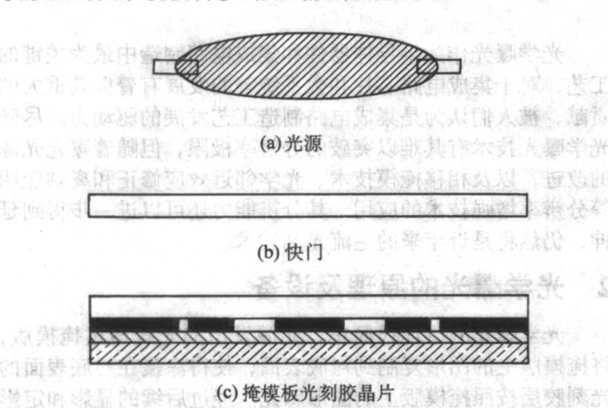


图 19.2-1　接触式曝光原理示意图

接触式光刻机在曝光时，掩模版与晶片保持紧密接触的状态，理论上不会存在衍射效应的影响，可以得到极其高的分辨率。但是，由于光刻胶有一定厚度，掩模版和晶片也不可能完全平整，以及间隙中进入空气或其他气体等原因，分辨率会受到一定的影响。

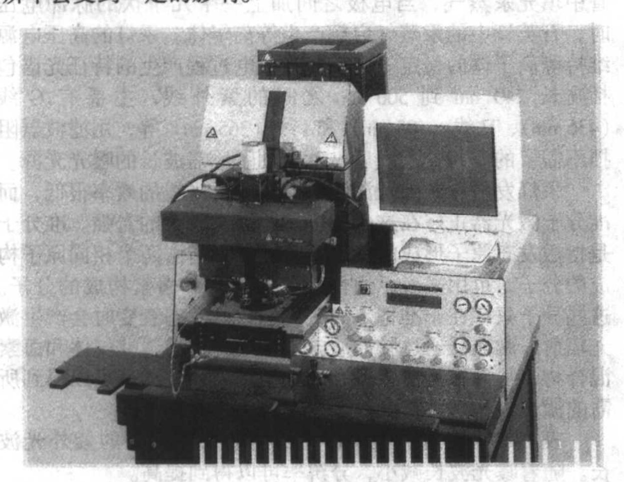


图 19.2-2　Karl Suss MA6 紫外曝光系统

在接触式光刻中，曝光前应使晶片的上表面严格平行于掩模版的下表面，保证整个晶片上要曝光的结构质量相同，这一过程称为楔形误差补偿，通常由光刻机自动进行。曝光时，掩模版和晶片之间的接触方式可细分为软接触、硬接触和真空接触等。用软接触方式曝光时，晶片台上的真空吸盘保持真空状态以固定晶片，使晶片跟掩模版接触的力仅有进行楔形误差补偿时所用的外力。硬接触方式曝光时，当晶片与掩模版接触后，关闭晶片背面的真空管道，充入具有一定压力的氮气，使得晶片和掩模版之间接触更紧密，这样可以获得比软接触方式更高的分辨率。采用真空接触方式曝光时，晶片和掩模版之间形成一个真空腔体，晶片能够跟掩模版紧密地贴在一起，而且晶片和掩模版之间也不会有气泡的影响，因而是接触式曝光中分辨率最高的接触方式。

接触式光刻中掩模版和光刻胶是直接接触的，每一次接触的过程都会对光刻胶造成一定程度的损伤，掩模版也会被磨损，玷污上光刻胶或其他颗粒污染物。为了避免这一问题，在接触式曝光的基础上发展了接近式曝光。在接近式光刻中，掩模版与光刻胶表面保持一定的间距，通常为几微米到几十微米。但是，受到衍射效应和间隙中空气层散射紫外线的影响，必然造成分辨率下降。间隙增大，分辨率必然降低；间隙减小，掩模版损伤又不可避免。为了从根本上解决这一矛盾，20 世纪 70 年代发展了投影式曝光技术。投影式曝光的优点在于掩模版与晶片不会接触，它可以完全避免由于接触而造成的缺陷，所得图形的缺陷仅来源于光刻胶层的固有缺陷和曝光之外的其他工艺所带来的缺陷。

投影式曝光的基本原理如图 19.2-3 所示，它由一组凹、凸球面反射镜构成。光源发出的光线透过掩模版后经凹面镜和凸面镜反射后投射到晶片上，这样就将掩模版上的图形投影到晶片上了。与接触式曝光相比，投影式曝光系统比较复杂，对掩模版和晶片的要求也更高，常用的类型有扫描光刻机、分步重复光刻机和扫描分步重复光刻机。

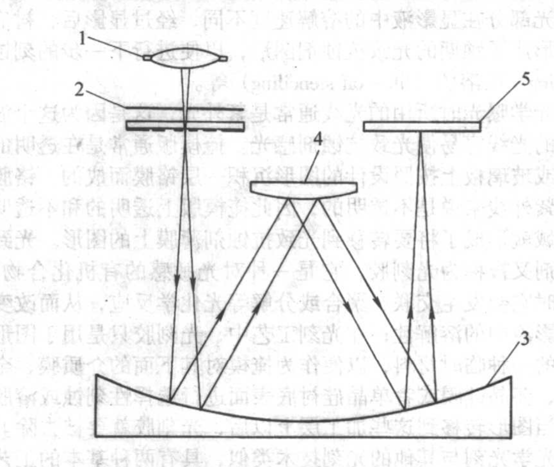


图 19.2-3　投影式曝光原理示意图

1—光源；2—光阑掩模版；3—凹面镜；4—凸面镜；5—晶片光刻胶

扫描光刻机利用反射镜系统将掩模版上的图形等倍地投影到晶片上，实现非接触式投影曝光。掩模版和涂覆有光刻胶的晶片置于扫描架上，相对于反射镜和透过光阑的紫外光束作扫描运动，整个掩模版上的图形就被复制到晶片上了。扫描光刻机使用 1∶1 的掩模版，曝光场大，生产效率较高，但是受掩模版缺陷的影响很大，分辨率受到一定限制。

分步重复光刻机将包含一个或多个芯片图形的中间掩模版作为一个曝光场，通过光学系统投影到晶片上的一个区域进行曝光，然后将晶片步进到下一个区域进行同样的曝光，经过这样分步重复曝光后，整个晶片上就得到了芯片图形的阵列。分步重复光刻机通常使用 10∶1，5∶1 或 4∶1 的缩小透镜将中间掩模版上的图形精缩后再投影到晶片上，这就使得中间掩模版的缺陷对晶片上图形的影响大大减小，分辨率得到提高。另一方面，在对每一个曝光场进行曝光的过程中，光刻机都会把掩模版图形聚焦到晶片表面，因而可以根据晶片平整度的变化作出相应的补偿。由于分步重复光刻机的曝光场较小，生产效率不高，主要用于形成关键层图形。

扫描分步重复光刻机融合了扫描光刻机和分步重复光刻机的优点，它也是利用缩小透镜将中间掩模版上的图形精缩后投影到晶片上，但采用较大的曝光场，在一个曝光场内进行扫描式曝光，扫描完一个曝光场后，晶片步进到下一个曝光区域重复这个过程。

3　光刻工艺的基本过程

光刻的工艺过程比较复杂，各个工序都会影响最终图形的质量。通常可以将光刻工艺分为如图 19.2-4 所示的八个步骤：晶片清洗和脱水、增黏处理、涂胶、软烘、对准和曝光、曝光后烘、显影、坚膜。

光刻的第一步是要获得清洁和干燥的晶片表面，通常用



有机溶液和去离子水清洗晶片以去除玷污物，然后进行脱水烘焙，以除去吸附在晶片表面的水汽。

脱水烘焙后立即进行增黏处理，通常采用蒸气法或旋涂法使六甲基二硅胺烷（HMDS）在晶片表面形成一个非常薄的涂层，这一薄层的 HMDS 易于与晶片表面黏合，另一侧也易于与光刻胶黏合，起到了黏附促进剂的作用。蒸气法涂覆 HMDS 就是加热容器中的液态 HMDS 使之蒸发，将晶片悬挂在容器之上，蒸气即可涂覆在晶片表面；旋涂法则是将一定量的液态 HMDS 滴在晶片上，通过旋转晶片使 HMDS 在离心力的作用下铺开，从而形成很薄的涂层。

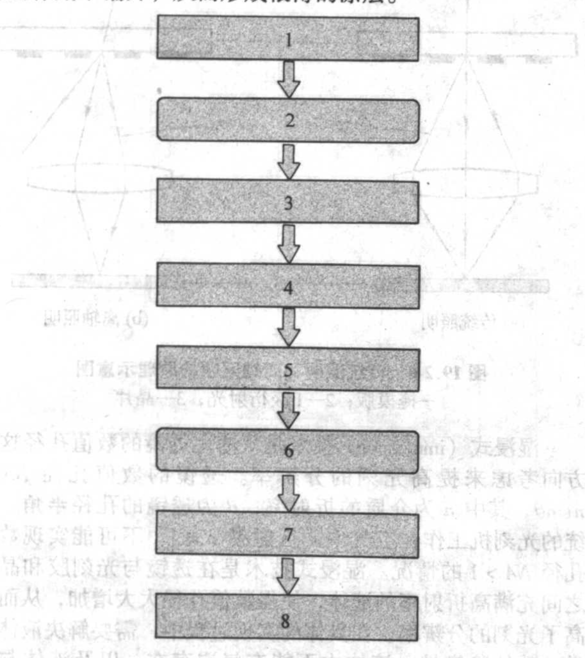


图 19.2-4　光刻的工艺步骤

1—清洗和脱水；2—增黏处理；3—涂胶；4—软烘；5—对准和曝光；6—曝光后烘；7—显影；8—坚膜

经过 HMDS 增黏处理后，需要在晶片表面涂覆光刻胶，通常采用的方法是旋转涂胶。晶片置于真空吸盘上，真空的吸力使晶片与吸盘紧密接触，一定数量的光刻胶滴在晶片上后，晶片在真空吸盘带动下旋转，光刻胶在晶片表面均匀地分散开，从而得到一层具有一定厚度的光刻胶涂层。光刻胶涂层的厚度主要由胶的黏度和旋转的速度决定，光刻胶的黏度越大，则胶层越厚，旋转速度越低，胶层也越厚。

光刻胶涂覆到晶片表面后需要进行软烘，或者称为前烘，这一步的目的是除掉光刻胶中的大部分溶剂，提高光刻胶的黏附性，使光刻胶的曝光特性更稳定。通常采用的软烘设备有热板和烘箱。用热板进行软烘时，由于晶片背面与热板直接接触，热量可以很快地传递到光刻胶上，软烘的时间较短，但通常只能进行单片式加热。烘箱是通过对流传热烘烤晶片，所需的时间较长，但它可以同时烘烤多个晶片。

晶片经过软烘后就可以进行对准和曝光。由于掩模版上的每一层图形都具有特定的功能，这些图形必须按照设计的要求进行连接或组合才能得到具有所需功能的器件，因而对准在光刻的过程中显得尤为重要。掩模版上的图形与晶片上的正确位置对准后，将掩模版和晶片曝光，光线透过掩模版的透明区域激活光刻胶中的光敏成分，从而将掩模版上的图形精确地复制到了晶片上的光刻胶层上。

晶片曝光后通常需要进行短时间的曝光后烘。尤其是对于深紫外光刻胶来说，曝光后烘是必需的，因为曝光产生的酸需要经过后烘才能去除光刻胶中的保护成分，从而使曝光部分溶于显影液。对于传统的 I 线光刻胶，曝光后烘可以提高光刻胶的黏附性，并且能够减轻驻波对光刻胶图形侧壁的影响。

曝光之后的晶片经过显影才能显现出所需的光刻胶图形。曝光使得光刻胶在显影液中的溶解性发生变化，在显影时，光刻胶上的可溶解区域被显影液溶解掉，从而在晶片表面留下光刻胶组成的图形，用以作为掩模进行下一步的刻蚀或溶脱等。

显影后需要在较高温度下对晶片进行烘烤，这一步骤称为坚膜。通过烘烤进一步除去光刻胶中的溶剂，提高光刻胶在晶片表面的黏附性，使光刻胶图形变得更加稳固。坚膜时所用的温度也不能过高，否则会使光刻胶软化流动而破坏既得的图形。

4　光学曝光技术的未来展望

光刻技术在半导体器件和集成电路制造中一直扮演着举足轻重的角色，对于集成电路芯片和微系统等的发展有着极其重大的贡献。从 20 世纪 50 年代末开始，光刻技术就被广泛地应用于半导体制造工艺，有效地促进了半导体器件和集成电路的发展。从微电子加工技术发展而来的微系统加工工艺中，光刻技术主要被用于辅助构造复杂的三维微结构，例如制作掩膜用于体硅工艺的空腔腐蚀和表面工艺中牺牲层薄膜的沉积或腐蚀，以及传感器和执行器初级电信号处理电路的图形化处理。在基础物理、应用物理、生物学和化学研究中，光刻技术也被用来制作各种原型微器件和低维人工结构，用以揭示材料在低维度、小尺寸下的奇特性质。例如采用光刻方法制作左手性材料、三维光子晶体，以及辅助研究低维材料的一些基本物理性质等。

光刻技术的进一步发展将会对它所应用的领域产生相应的影响。譬如，半导体产业要向前发展，一方面需要不断缩小芯片的特征尺寸，以满足芯片微型化、高密度化、高速化、高可靠性化和系统集成化的要求，另一方面需要不断扩大晶片的尺寸，以提高芯片生产效率和降低芯片生产成本，最终获取更大的利润。今后，半导体器件的特征尺寸能否按照人们预期的速度继续缩小，在很大程度上取决于曝光技术能不能提供相应的技术支持。多年以前，人们就认识到光学曝光技术有其难以突破的分辨率极限，现在已经在大力研发下一代非光学曝光的光刻技术，用以替代光学曝光技术，制造出特征尺寸更小的器件。尽管如此，随着曝光光源的波长不断缩小，以及相移掩模技术、光学邻近效应修正和离轴照明等分辨率增强技术的应用，光学曝光的分辨能力还可以进一步得到延伸，仍然将是近年来的主流光刻技术。

在光刻中，分辨率被定义为能够清晰地分辨出晶片上间隔很近的两个特征图形的能力，它是光刻技术的一个重要的性能指标。在投影光刻系统中，分辨率 $R = k \times \lambda / NA$，其中 k 为工艺因子，λ 为曝光光源的波长，NA 为透镜的数值孔径。显而易见，缩短曝光光源的波长，增大透镜的数值孔径，减小工艺因子都可以提高光学系统的分辨率。

聚焦深度（DOF）是指焦点附近图像能够连续保持清晰的范围，在光刻技术中，它可以描述为晶片沿着光轴方向移动而保持图形聚焦清晰的移动距离。显然，聚焦深度直接影响着光刻系统的工艺宽容度。投影光刻系统的 $DOF = \lambda / NA^2$，数值孔径的增大和曝光波长的缩短都会减小聚焦深度，从而要获得聚焦清晰的图形就变得更难。在光刻工艺中，既要获得更好的分辨率，又要保持图像聚焦清晰，除了尽量采用一些技术来提高晶片表面的平整度外，必须在分辨率和聚焦深度之间作出折中的选择，从而获得最佳的图形。

光学曝光所用光源的波长从过去的 436 nm（G 线）、365 nm（I 线）发展到了 248 nm、193 nm 的深紫外波段。目前，以 248 nm 波长的 KrF 准分子激光作为光源的光学曝光

技术已经成为主流，以 193 nm 波长的 ArF 准分子激光作为光源的光学曝光技术也已经基本成熟，而且人们也开始了以 157 nm 波长的 F_2 准分子激光作为光源的光学曝光技术的研发。对于波长小于 157 nm 的光波而言，几乎所有的材料都对其有强烈的吸收，难以制造出能够控制这样短波长光波的光学系统。然而，人们经过研究发现 Mo/Si 多层膜材料对波长为 13 nm 左右的光波具有很高的反射率，可以用来制造相应的光学系统和掩模版，因而人们预测 13 nm 波长的极紫外光刻技术将会成为 157 nm 技术之后的下一代光学曝光技术。

相移掩模技术、光学邻近效应修正和离轴照明等分辨率增强技术的应用可以减小工艺因子，从而使分辨率得到提高。相移掩模技术（PSM）是根据异相波的相消干涉原理，在投影掩模版上选择性地制作出相移结构，使得透过它的光相对于未透过它的光发生 180°相移，这样相位相反的光在其区域边界发生相消干涉，如图 19.2-5 所示，边界处的光强变化更加锋锐，从而提高了分辨率。基于相消干涉的基本原理，人们已经提出了多种实现相移掩模技术的方法，如交替相移掩模（APSM）、无铬相移掩模和衰减相移掩模等。交替相移掩模的制作方法是在石英基板上按照制作传统掩模版的方法先制作出二元铬掩模，然后交替地在透明孔上将石英刻蚀去一定厚度或附加一层透明层，从而形成相移结构。无铬相移掩模是一种透明的掩模，它由相位交替的矩形光栅形成掩模图形，由于异相波的相消干涉，曝光就可以产生细线阵列图形。衰减相移掩模的制作与传统的铬掩模相似，它们的区别在于对应于传统的铬掩模上不透光部分，在衰减相移掩模上有微弱的光线透过，并且发生 180°相位移动，这些微弱的光线与透光区域的光线在边界处发生相消干涉，使得边界处的光强变化更加锋锐，从而提高了光刻的分辨率。

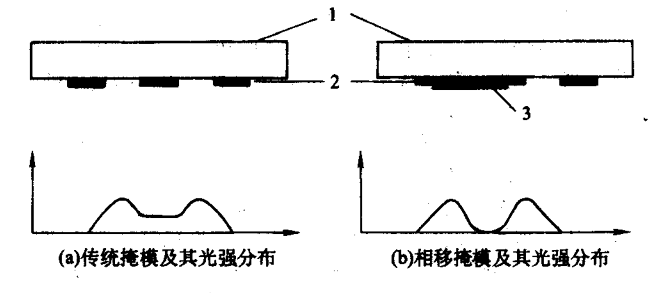


图 19.2-5　传统掩模和相移掩模的光强分布示意图
1—石英板；2—铬膜；3—相移结构

在曝光时，光线通过掩模版上距离很近的结构时会因衍射和干涉引起光学邻近效应，影响图形的尺寸和结构。光学邻近效应修正（OPC）是将邻近效应可能引起的图形尺寸偏差引入到掩模版图形设计中，从而更准确地控制晶片上的最终的图形尺寸。

离轴照明（OAI）技术也是一种提高光刻分辨率的重要方法，可以减弱衍射效应对分辨率的限制。如图 19.2-6 所示，传统的光刻照明形式是曝光光束集中在投影光学系统的轴线上，光线透过掩模版图形时产生衍射，有 0 级衍射光、±1 级衍射光等多束光线参与成像；而离轴照明采用的是倾斜照明方式，光线以某种角度入射到掩模版上，使得透过掩模版的光线只有 0 级衍射光和其中的一个 1 级衍射光参与成像，从而提高了分辨率，并且增加了焦深。

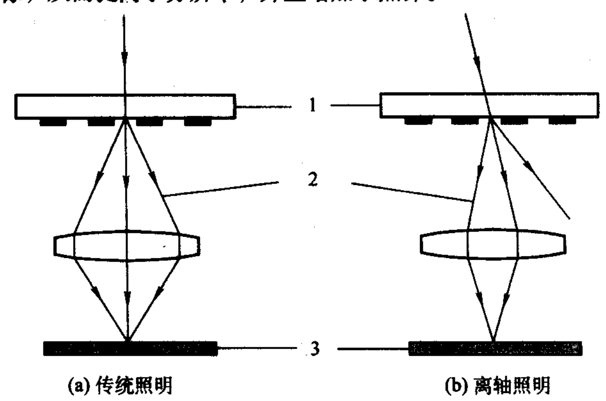


图 19.2-6　传统照明和离轴照明的原理示意图
1—掩模版；2—1 级衍射光；3—晶片

湿浸式（immersion）技术是从增大透镜的数值孔径这一方向考虑来提高光刻的分辨率。透镜的数值孔径 $NA = n\sin\theta$，其中 n 为介质的折射率，θ 为透镜的孔径半角。传统的光刻机工作在空气中，折射率 $n = 1$，不可能实现数值孔径 $NA > 1$ 的情况。湿浸式技术是在透镜与光刻胶和晶片之间充满高折射率的液体，使得数值孔径大大增加，从而提高了光刻的分辨率。在具体的实现过程中，需要解决液体光学参数的稳定性，液体中不能有气泡存在，以及液体与晶片、工作台之间如何配合等问题。

随着光学曝光技术的不断发展，集成电路芯片的特征尺寸正在不断地缩小。2001 年，采用 193 nm 波长的 ArF 准分子激光扫描分步重复光刻机成功实现了 90 nm 工艺；2004 年，有些公司报道在湿浸式技术辅助下，193 nm 波长的 ArF 准分子激光光刻设备已经可以向下延伸到 45 nm 工艺，并且预言将会进一步向下延伸到 22 nm 工艺。在工业生产方面，Intel 采用 90 nm 工艺生产的迅驰二代处理器（即 Dothan 处理器）已经于 2004 年投放市场，将逐渐取代基于 0.13 μm 工艺设计迅驰一代处理器（即 Banias 处理器），让人们切身感受到了光刻技术的飞速发展。

编写：罗　强（中国科学院物理研究所）
顾长志（中国科学院物理研究所）

第3章 电子束曝光技术

1 电子束曝光简介及发展历史

电子束曝光技术就是利用电子束的扫描将有机聚合物加工成精细掩模图形的工艺技术。电子束曝光与普通光学曝光一样，都是在有机聚合物（抗蚀剂）薄膜上制作掩模图形。只是电子束曝光技术中所采用的电子束抗蚀剂对电子束比较敏感，受电子束辐照后，物理和化学性能发生变化，在一定的显影剂中表现出良溶（正性电子束抗蚀剂）或非良溶（负性电子束抗蚀剂）特性，从而形成所需图形。

电子束曝光的主要特点是：①具有非常高的分辨率，几乎接近原子水平；②技术灵活，可以在不同种材料上实现各种尺寸及数量的曝光；③同光学曝光相比，速度较慢，要慢上一个甚至更多数量级；④设备比较昂贵，使用和维护的费用较高。但由于它的超高分辨率，在下列三个主要应用方面表现出明显的优势：①光学掩模版制备；②深亚微米器件和集成电路的制造；③纳米器件、量子效应及其他小尺度物理与化学现象的研究。

电子束曝光技术是在电子显微镜的基础上发展起来的，其研究开始于20世纪60年代初。1960年，由德国杜平根大学的G. Mollenstedt和R. Speidel首先提出利用电子显微镜在薄膜上制作高分辨率的图形。1964年英国剑桥大学的A.N. Broers发表了利用电子束制作1 μm线条的技术。1965年T. H. P. Chang在剑桥大学研制成功世界上第一台飞点扫描电子束曝光机，并由剑桥仪器公司作为商品投入市场。1970年法国汤姆逊公司（Thomson CSF）首先成功地将激光干涉定位系统应用于电子束曝光系统，组成了一台完善的电子束曝光机。后来人们相继研究开发了一系列新技术，如成形电子束、可变形电子束、光栅扫描技术等，同时一系列优秀电子束抗蚀剂的发现，也为电子束曝光技术的发展提供了有利条件。在此基础上，一批高性能的电子束曝光机被相继推向市场，形成了今天在掩模版制作及超细加工领域的地位。图19.3-1给出了一个典型的电子束曝光系统。

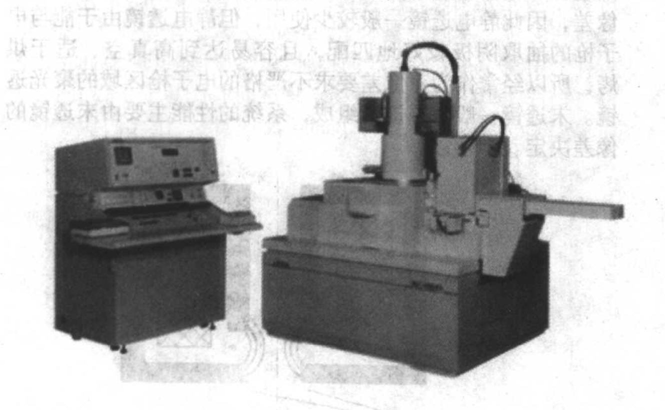


图19.3-1 典型的电子束直写系统

2 电子束曝光系统组成

图19.3-2为一典型的电子束曝光系统框图，主要包括：Ⅰ. 电子光学部分，用于形成和控制电子束，是电子束曝光系统的核心，由电子枪、透镜系统、束闸及偏转系统等组成，将在下面对该部分作详细介绍；Ⅱ. 工件台系统，用于样品进出样品室，以及样品在样品室内的精确移动；Ⅲ. 真空系统，用于实现和保持样品室及电子枪的真空；Ⅳ. 图形发生器及控制电路，其作用是根据计算机的命令对电子束进行控制；Ⅴ. 电力供应系统；Ⅵ. 计算机控制系统，现在一般采用PC机控制。下面主要对其核心部分的电子光学系统做一介绍。图19.3-3是一典型的电子光学系统剖面图。

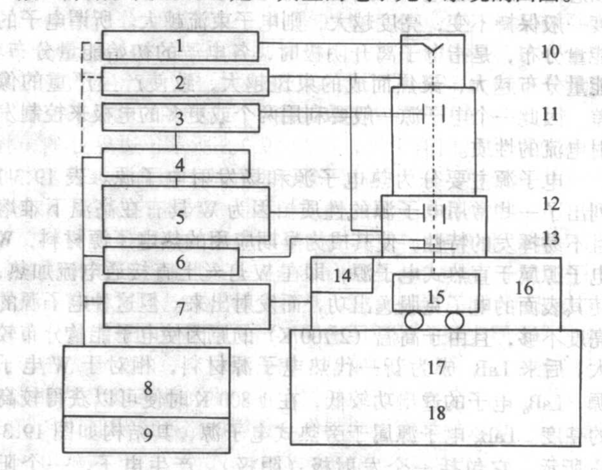


图19.3-2 典型电子束曝光系统框图

1—电子枪电源；2—光柱体电源；3—束闸；4—图形发生器；5—偏转放大器；6—记录设备；7—激光干涉样品台控制器；8—计算机；9—图形数据存储器；10—电子枪；11—光柱体；12—末透镜；13—电子探测；14—气闸；15—工件台；16—样品室；17—真空系统；18—孤立防振样品台；

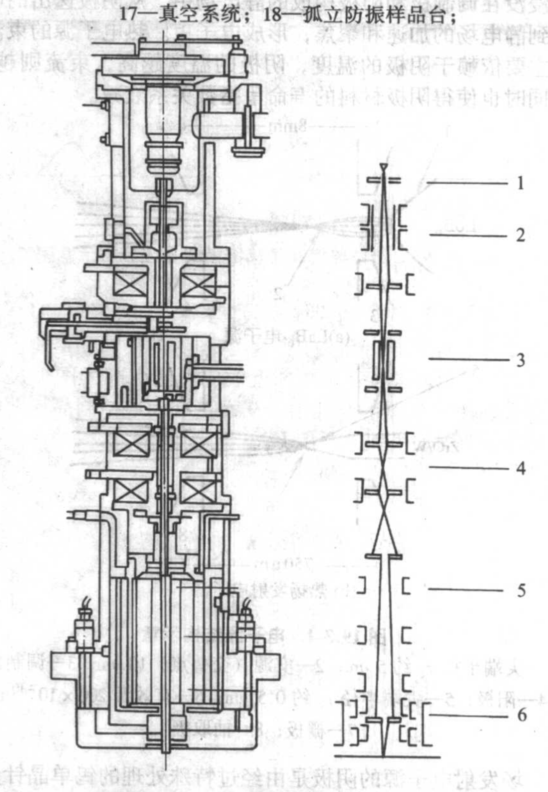


图19.3-3 典型电子束曝光系统光主体剖面图

1—阴阳极；2—枪对中；3—束闸；4—透镜；5—偏转系统；6—末透镜

(1) 电子枪

电子枪不但是发射电子的电子源，而且产生所需要的电子束。电子枪的电子源通过加热到一定的温度（热电子源）或应用足够高的电场（场发射电子源），使电子克服势垒从导电材料的表面发射出来。电子源的三个关键参数是：有效源尺寸、亮度和发射电子的能量分布。

有效源尺寸是一非常重要的因素，因为它决定了形成所期望的小尺寸束斑所需要透镜的数量。亮度是表征电子源和电子束的一个重要参数，电子束的亮度是一恒量，在像差可以忽略，以及在电子束路程中的光阑不引起束流损失时，亮度一般保持不变，亮度越大，则电子束流越大。所谓电子的能量分布，是指电子离开阴极时，各电子的初始能量分布。能量分布越大，聚焦而成的束斑越大，致使产生严重的像差。因此一个电子源一般要利用两个或更多的电极来控制发射电流的性质。

电子源主要分为热电子源和场发射电子源。表 19.3-1 列出了一些常用电子源的性质。因为 W 具有在高温下难熔且不易挥发的特性，使其成为早期应用的热电子源材料，W 电子源属于直热式电子源，即在 W 灯丝上直接通电流加热，使其表面的电子克服逸出功，而发射出来。但这种电子源的亮度不够，且由于高温（2 700 K）的原因使电子能量分布较大。后来 LaB_6 成为新一代热电子源材料，相对于 W 电子源，LaB_6 电子的逸出功较低，在 1 800 K 时便可以获得较高的亮度。LaB_6 电子源属于旁热式电子源，其结构如图 19.3-4a 所示。它包括一个发射极（阴极），产生电子，一个阳极，也就是加速极，一般为地电位，阴极处于负电位，从阴极发射出来的电子受高压电场的作用而加速，使之具有所要求的能量。还有一个调制极（栅极），其电位接近发射极，它控制发射极尖端处的电场强度，使电子汇集成束。整个阴极浸没在调制极和阳极构成的静电场中，从阴极逸出的电子受到静电场的加速和聚焦，形成电子束。热电子源的束流大小主要依赖于阴极的温度，阴极的温度越高，束流则越大，但同时也使得阴极材料的寿命呈指数关系衰减。

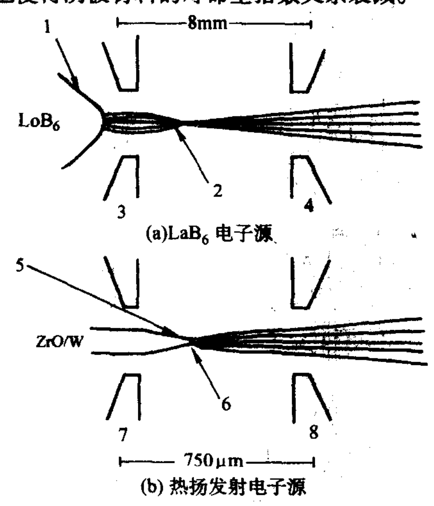


图 19.3-4 电子源结构示意

1—尖端半径 r_c 约 5 μm；2—实源（交叠点）10 μm；3—调制极；4—阳极；5—尖端半径 r_c 约 0.5 μm；6—有效源 200 × 10^{-10} m；7—栅极；8—抽取极

场发射电子源的阴极是由经过特殊处理的钨单晶针尖做成的，钨丝针尖可以小于 100 nm，然后加一个特殊设计的双阳极系统。在靠近针尖的第一个阳极（抑制栅极）上加一个超高电场，使针尖表面电子因隧道效应机理逸出而自动地发射，在第二个阳极（抽取极）上加适当的电压（电镜的工作电压）。该枪的阴极和第一阳极构成的发射系统并不形成交叠点，而第一阳极与第二阳极组成的浸没透镜既能使电子束加速，又能使电子束聚焦，在第二阳极孔后形成很小的交叠面。场发射电子源分为冷场致发射和热场致发射两种，冷场致发射一般在扫描电镜中应用较广，但由于其稳定性差，且真空的要求高，很少用于电子束曝光系统。广泛应用于电子束曝光系统的是热场致发射电子源如图 19.3-4b。热场致发射源是由钨针尖及加热源组成，钨针尖一般包覆一层 ZrO 以降低电子的逸出功。针尖是在大约 1 800 K 温度下工作，对环境中的气体的敏感度降低，因此有较好的稳定性，真空度的要求比冷场致发射的要低。

表 19.3-1 电子束曝光系统中常用电子源及特性

电子源类型	亮度 /A·sr·cm^{-2}	电子源尺寸	能量分布 /eV	真空要求 /133.3 Pa
钨热源	~10^5	25 μm	2~3	10^{-6}
LaB_6	~10^6	10 μm	2~3	10^{-8}
热场致发射 (Schottky)	~10^8	20 nm	0.9	10^{-9}
冷场致发射	~10^9	5 nm	0.22	10^{-10}

(2) 透镜系统

透镜系统是电子光学元件的重要组成部分，对电子束的聚焦成形和投射成像起着决定性的作用。在透镜系统中通常使用的有静电透镜和磁透镜两种。

由于大的像差的存在，静电透镜的成像质量很差。较差的成像质量限制了静电透镜中可用场的尺寸及会聚角（数值孔径）。像差主要有两种，由球面共轴系统产生的球差和不同能量电子聚焦在不同的成像平面而引起的色差。这两种像差都可以通过减少系统的会聚角而得到改善，但此时电子被限定在透镜的中心位置，从而使束流大大的降低。

最简单的磁透镜是一个通有电流的铜线圈，线圈外有一层铁壳，起磁屏蔽作用，图 19.3-5 为一典型磁透镜的剖面图。电子在磁场中不仅受到轴向和径向的作用力，而且还受到角向力的作用。轴向力使电子沿光轴运动，径向力使电子向轴或离轴运动，角向力使电子旋转。故电子在磁场中，一面旋转一面向轴或离轴运动。磁透镜比静电透镜拥有更小的像差，因此静电透镜一般较少使用，但静电透镜由于能与电子枪的抽取阴极较好地匹配，且容易达到高真空、适于烘烤，所以经常作为对像差要求不严格的电子枪区域的聚光透镜。末透镜一般由磁透镜组成，系统的性能主要由末透镜的像差决定。

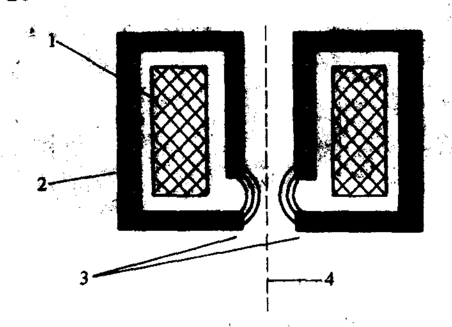


图 19.3-5 典型磁透镜剖面图

1—铜线圈；2—铁壳；3—磁极片；4—电子光学

(3) 电子束偏转系统

由电子枪和透镜系统所形成的高质量束斑，是在光轴上固定不动的。为了利用这种束斑在工件上曝光所需的图形，电子束必须偏转，偏转的范围称之为扫描场。如何使光轴上



的束斑偏转，以及偏转范围所受到的限制，是电子束曝光图形时的重要问题。它关系到图形的分辨率、扫描场的尺寸以及生产率。电子束的偏转一般有两种方法，磁场和电场。电场偏转最简单的方法就是在电子束的两边对称地装置两块平板电极，形成适当的电位差，电子束就按所加之电位差偏转。这种静电偏转，有较高的偏转速度，但受到平板电容和偏转放大器阻抗的限制。其缺点是偏转像差较大，长时间使用时，稳定性能不好，主要是电极表面容易受杂质的污染，污染后产生静电积累。目前的电子束曝光机，大部分采用磁偏转系统。常用的磁偏转系统是由两组相互垂直的线圈组成，产生相互垂直的均匀横向磁场，分别控制水平偏转和垂直偏转。电子束的离轴偏转引起电子束直径的变形，从而增大了系统的像差，离轴越远所产生的偏差也就越大，这一附加的像差限制了扫描场的尺寸。在一些系统中增加了偏转、聚焦和像差的动态校正以增加扫描场的尺寸，但这样也增加了设备制造的工序和成本。

另外，用于控制电子束开关的束闸系统、消像差器，都可以通过静电和磁的方式实现，此外，还有光阑、探测器等主要组件以及保证电子光学系统正常工作的真空系统和电源系统，在这里就不一一介绍了，有兴趣的读者可参见参考文献。

(4) 设备的分辨率

在介绍了电子束曝光设备的电子光学元件的基础上，我们来看一下影响电子束曝光设备分辨率的几个因素。首先考虑的是电子束高斯斑的直径 $d_g = d_v/M^{-1}$，d_v 是电子源的有效直径，M^{-1} 为光柱体的光柱倍率。在一个系统中，光柱倍率可以通过透镜组的改变而进行调节，但随着光柱倍率的增加，束流下降。

另外，由于透镜系统存在的像差，使电子束直径的确定复杂化。由球差和色差形成的弥散斑直径由下式描述

$$d_s = C_s\alpha^3/2$$

$$d_c = C_c\alpha D_v/V_b$$

式中，C_s 为透镜的球差因子；α 为电子束在工件上的汇聚角的一半；C_c 是色差因子；D_V 为电子束能量分布；V_b 为电子束电压值。为了减小像差引起的电子束直径变化，可采用限制光阑，但该方法也是以牺牲束流为代价。

在量子力学中，电子的波长为 $L = 1.2/(V_b)^{1/2}$ nm（在 10 kV 约为 0.012 nm），虽然该波长比光波波长小得多，但对于高分辨系统，电子波长引起的衍射效应也对电子束的直径产生影响

$$d_d = 0.6L/\alpha$$

因此，从理论上电子束的直径由各因素的方均根得到

$$d = (d_g^2 + d_s^2 + d_c^2 + d_d^2)^{1/2}$$

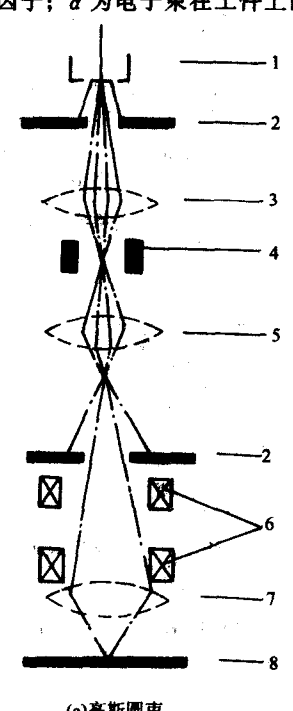
对于采用热电子源系统，影响电子束直径的主要因素是球差；而对于场发射系统而言，占主导地位的是色差。在大多数的系统中采用限束光阑来提高分辨率，在那些可调光柱体光柱倍率的系统，也可以增加光柱倍率来提高系统的分辨率，但这两种方法都是以牺牲束流为代价的，从而降低了设备的生产率。

3 电子束曝光系统的分类

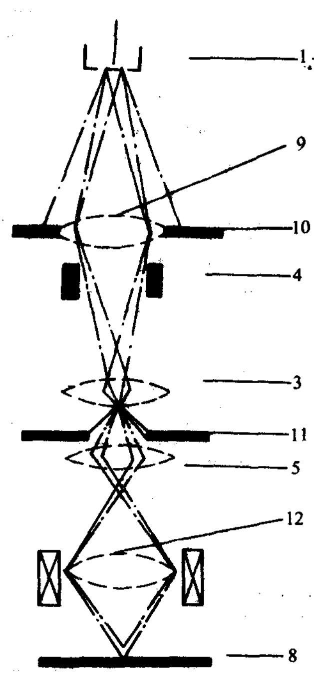
从束的形成划分，电子束曝光系统可分为两大类：高斯圆束和成形束。而成形束又从固定成形束发展成可变成形束和字符束等。从扫描方式上，可分为矢量扫描和光栅扫描两种模式。下面对这几种模式及利用这几种模式制造的电子束曝光系统作简单的介绍。

(1) 束形成

1) 高斯圆束　图 19.3-6a 为高斯圆束曝光系统的电子光柱体示意图。电子束经曝光光学系统聚焦，形成电子束圆斑，该圆斑通过二级磁透镜聚焦，再经最后一级物镜形成具有高斯分布的微细电子束，其束径一般为 2 nm 到数微米，形成的高斯束在束闸的作用下，实现电子束的“通”和“断”，并在偏转系统的作用下，对衬底进行逐点扫描，伴以工作台的移动，完成对整个基片的曝光。因此，高斯束扫描曝光的分辨率高，作图灵活性大，但其缺点是曝光效率比较低。




(a)高斯圆束



(b)方形成形束

图 19.3-6　高斯圆束和方形成形束电子光柱体
1—电子源；2—光阑；3—缩小透镜 1；4—束闸；5—缩小透镜 2；6—偏转线圈；
7—缩小透镜；8—工件；9—聚光镜；10—方成形光阑；11—限制光阑；12—投射透镜偏转线圈

2）成形束　为了提高曝光效率，人们设想用多点曝光来代替高斯束的单点曝光，成形束曝光便是由此提出，图19.3-6b为方形成形束的光柱体，它不像高斯束曝光那样，成像系统把光源的聚焦圆斑成像于曝光衬底的表面，而是以一定的方孔被聚焦成像，投影于衬底表面实现曝光，方形孔位于透镜中。该透镜同时将电子束光源1:1的投射到第二聚光透镜（缩小透镜1）的入射光孔上。经第一和第二缩小透镜两次缩小成为方形束，再由第四透镜将方形束1:1地投射到工件平面上。方形束斑的尺寸一般等于图形最小特征尺寸（宽度）。成形束扫描曝光的曝光效率明显提高，但其缺点是曝光分辨率低，图形设计的灵活性受到限制。

在成形束的基础上，进一步发展了可变成形束和字符束等电子束系统，有兴趣的读者可参见文献。

（2）扫描模式

1）矢量扫描　电子束在预定的扫描场内，对某一形状进行扫描曝光。当该形状扫描曝光完毕后，就沿某一矢量跳到另一形状进行扫描，这种方法称为矢量扫描。矢量扫描的原理见图19.3-7a，每曝光完一个扫描场，工件台就将工件移动到下一个扫描场，继续扫描曝光，每次步进一个扫描场。矢量扫描一般有三种方法，光栅式、边框－光栅式和螺旋式，如图19.3-8所示。光栅式有蛇行光栅式和回扫光栅式。图示为一蛇行光栅式，被曝光的形状被分成许多平行于X（或Y）轴的光栅式线条，电子束沿光栅线条顺序逐点曝光。边框－光栅式是先扫图形的边框，在用光栅式填充其内部。螺旋式是从最外层开始按螺旋方式逐圈扫描，直至中心。矢量扫描的特点是：电子束只在需要曝光的区域进行扫描，在无图形的空白处，由束闸将其切断，并迅速按矢量所指示的方向位置跳到另一形状，再进行扫描曝光，从而节省时间，提高生产率。

2）光栅扫描　光栅扫描的原理见图19.3-7b，扫描图形是在电子束以一定的频率（速度）扫描的光栅上通断电子束来实现的。这里所谓“断”不是关闭电子束，而是把电子束偏到曝光场之外。光栅扫描有两种方式，二维电扫描（x，y方向）和一维电扫描（行扫描x方向，y方向由工件台的机械移动完成）。这种扫描对偏转系统要求不苛刻，有效带宽可以窄些，因涡流和磁滞引起的畸变容易补偿。由于有些图形要沿“光栅”进行，效率受限于光栅频率和光栅上的等待时间，同时补偿电子束邻近效应也不如矢量扫描容易。光栅扫描具有高的作图速度，但由于它不论是否需要曝光，整个基片都一样被扫描，因此对图形简单、曝光区小的基片，一般不适合用光栅扫描。另外，光栅扫描寻址方式的数据量大，数据流速快，因此在数据处理方面也比较复杂。

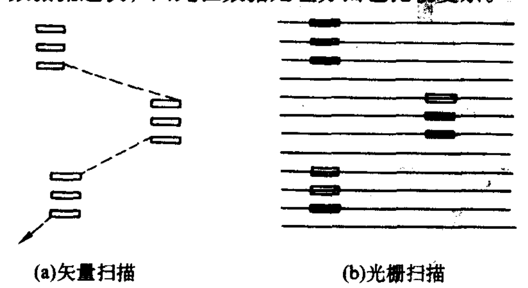


图19.3-7　矢量扫描和光栅扫描示意

（3）常用电子束曝光设备

1）扫描电镜（SEM）改进的电子束曝光系统　通常由扫描电镜改进的电子束曝光系统，包括一个12位到16位的数模转换器（DAC）以驱动电镜的扫描线圈，以及一个通常位于电子束交叠点处的一个束闸控制系统以实现电子束的开关。通过控制扫描线圈及束的开关，一个SEM系统就被改进成一个简单的、高分辨率的电子束曝光系统。扫描电镜改进的电子束曝光系统的分辨率取决于所选用的SEM。由于它们的工件台较小，生产效率低，一般只适用于研究工作。但它却提供了一种低成本、高分辨率的电子束曝光系统。表19.3-2列出了几种典型的由扫描电镜改进的电子束曝光系统。

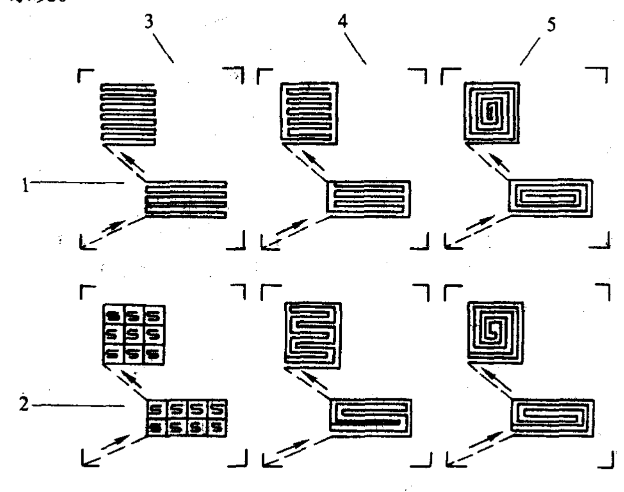


图19.3-8　矢量扫描的三种方式

1—圆形束；2—方形束；3—光栅式；4—边框-光栅式；5—螺旋式

2）高斯束电子束曝光系统　高斯扫描系统，顾名思义是采用高斯圆束的电子束曝光系统。该系统根据扫描模式的不同分为高斯矢量扫描系统和高斯光栅扫描系统。高斯矢量扫描系统，采取矢量扫描模式，只对图形曝光的部分进行扫描，没有图形的部分快速移动。曝光时，首先将图形分割成场，各场之间靠样品台移动，每一个场再分为子场，商用系统中束的偏转分成两部分：先由16位DAC将电子束偏转到某子场边缘，再由快速的12位DAC在子场内偏转电子束扫描曝光。该系统分辨率较高，但曝光速度较慢。表19.3-3列出了几种高斯矢量扫描系统的型号和主要技术指标。高斯光栅扫描系统，是采用高速扫描方式对整个图形场进行扫描，利用快速的束闸，实现选择性曝光。由于其分辨率较低，曝光速度较矢量扫描快，该系统主要被用在掩模版的制作，表19.3-4给出了两款常用的高斯光栅扫描系统。

表19.3-2　基于扫描电镜改造的电子束曝光系统

项目	JC Nabity 光刻系统	Raith GmbH	Leica 光刻系统
型号	NPGS	Elphy－Plus	EBL Nanometer
对准	自动或手动	自动或手动	自动
拼接	自动，精度受限于样品台	自动，0.1 μm精度，激光样品台	自动，激光样品台
加速电压/kV	0～40	0～40	10～100
DAC速度	低，100 kHz	中，2.6 MHz	中，1 MHz
控制机	PC兼容机	PC兼容机	PC兼容机

表19.3-3　典型的高斯束矢量扫描系统

项目	JEOL公司	Leica公司	Leica公司	Raith公司
型号	JBX－6000FS	Vectorbeam	LION－LV1	Raith150
最小束斑	5 nm	8 nm	5 nm	2 nm
对准	自动	自动	自动	自动
拼接	自动	自动	自动	自动
写场	80，800 μm	可变	可变	可变



续表 19.3-3

项目	JEOL 公司	Leica 公司	Leica 公司	Raith 公司
速度/MHz	12	25	2.6	10
阴极	热场致发射	热场致发射	热场致发射	热场致发射
加速电压/kV	25，50，100	10～100	1～20	0.2～30
控制机	VAX（VMS）	VAX（VMS）	PC 兼容机	PC 兼容机

高斯扫描系统的最大特点，也是所有商业用电子束曝光设备的特点，是采用高精度的激光干涉控制样品台，从而实现样品的精确定位和曝光的拼接精度。电子枪一般采用热场致发射电子枪，具有亮度高、寿命长和分辨率高等特点。

3）成形束电子束曝光系统　成形束系统采用成形束光柱体，曝光前将图形分割成矩形和三角形等特殊形状，成形束的最小分辨率一般大于 100 nm，但曝光效率高。广泛应用于掩模版的制作，图形直写及小批量 0.15 μm 量级产品加工。表 19.3-5 给出了几种典型的成形束系统。

以上给出的均为直写式电子束曝光系统，虽然具有较高的分辨率，但生产率较光学曝光低，难以在生产线上使用。为了适应微电子产业的飞速发展，经过科学家的长期努力，一些新型的电子束曝光技术取得了突破性进展，其中以具有角度限制的电子束缩小投影成像曝光系统（SCALPEL）及可变轴浸没透镜投影微缩曝光系统（PREVAIL）为代表，成为下一代曝光技术的有力竞争者，我们将在最后一节作详细的介绍。

表 19.3-4　两种高斯束光栅扫描系统

项目	Lepton 公司	Etec 系统公司
型号	EBES4	MEBES 4500
分辨率/μm	0.125	0.25
对准	自动	自动
阴极	热场致发射	热场致发射
加速电压/kV	20	10
束流密度/$A\cdot cm^{-2}$	1 600	400
速度/MHz	500	160

表 19.3-5　几种典型的成形束系统

项目	Etec 公司	Leica 公司	日立公司
型号	MEBESIII	EBPG－5HR	HL－700M/D
束斑形状及尺寸	可变圆形束 0.1 μm	可变矩形束 0.2 μm	可变矩形束 0.2 μm
最小线宽/μm	0.4	0.2	0.2
扫描方式	光栅	矢量	矢量
阴极	LaB_6	LaB_6	LaB_6
图形位置精度/μm	0.12	0.15	0.1

4　电子束抗蚀剂

电子束抗蚀剂在电子束曝光中作为记录和传递信息的介质。电子束抗蚀剂一般为溶解在特定液体溶剂里的有机聚合物。当高能电子束对其进行辐照时，聚合物的物理和化学性质就发生了变化，对于电子束抗蚀剂而言，一般发生两种反应：交联和降解。电子束曝光就是以这两种反应为基础，将电子束曝光的图形信息记录下来，形成高分辨的图形。

电子束抗蚀剂一般分为两种：正性抗蚀剂和负性抗蚀剂。正性抗蚀剂是指在电子束辐照下发生降解反应为主的抗蚀剂，由于降解作用分子链断裂而变短，其平均相对分子质量下降；负性抗蚀剂是指在电子束辐照时交联反应占主导地位的抗蚀剂，由于交联作用分子变大，其平均相对分子质量增加。当经曝光辐照后的抗蚀剂在有机溶剂中显影时，相对分子质量低的溶解速度快，成为良溶性，相对分子质量高的溶解速率低，可看为非溶性，这样就形成了所需要的曝光图形。

（1）电子束抗蚀剂的性能指标

电子束抗蚀剂的性能指标一般包括下面几项：①灵敏度；②对比度；③分辨率；④与其他工艺的相容性；⑤涂覆后，抗蚀剂膜质量；⑥与衬底的附着力；⑦对光的敏感性；⑧储藏寿命。其中最重要的是前三项，下面着重讲述前三项指标。

1）灵敏度　灵敏度是指电子束抗蚀剂发生交联或降解反应时所需吸收的电子束能量，抗蚀剂的灵敏度越高，则曝光过程越快。电子束抗蚀剂的灵敏度受很多因素的影响，如电子能量、抗蚀剂层厚度、衬底材料、邻近效应、胶的相对分子质量及其分布、辐照敏感特性、显影剂强度、显影的温度等。一般电子束抗蚀剂的灵敏度以面曝光的电荷剂量来度量，单位是库仑/厘米^2（C/cm^2），例如：20 kV 时 PMMA 胶的灵敏度约为 100 $\mu C/cm^2$。

负性电子束抗蚀剂的灵敏度一般比正性电子束抗蚀剂的灵敏度高。因为负性抗蚀剂容易添加乙炔基、环硫化物、环氧基团等，这些材料能加强对电子辐照的敏感性，能促进辐照效应。在加有这些材料的抗蚀剂中，如果出现一个原始交联，就会感生出许多交联，因此负性电子束抗蚀剂的灵敏度一般要比正性电子束抗蚀剂的要高。

2）对比度　对比度是抗蚀剂的一个很重要的参数，它表示抗蚀剂对剂量变化的敏感性。下面从理想抗蚀剂对比度曲线来看一下对比度的含义。图 19.3-9 为理想抗蚀剂对比度曲线，我们以正性抗蚀剂为例。抗蚀剂的灵敏度就是所有抗蚀剂膜被去除的临界剂量，理想情况下，在该临界剂量时，抗蚀剂膜的厚度应突降至零。但实际情况，抗蚀剂的厚度随剂量的变化为一条斜线，如果 D_0 为没有抗蚀剂膜溶解的最大剂量，D_{100} 为所有抗蚀剂膜溶解的最小剂量，对比度（γ）就是

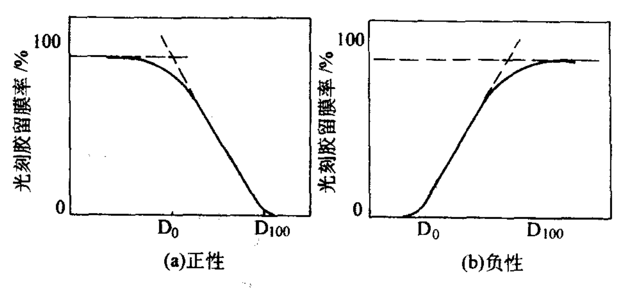


图 19.3-9　理想抗蚀剂对比度曲线

$$\gamma = \frac{1}{\lg(D_{10}/D_0)}$$

γ 就是直线的斜率。抗蚀剂的对比度越大，线条边缘越陡。对比度是相对分子质量分布的函数。以负性抗蚀剂来说，非良溶性凝胶，平均每个链只需要一个交联。对于单分散聚合物，它就只含一种长度的链，同样体积，聚合物的相对分子质量大的所含的链就长而少。所以，要达到同样的交联密度，所需的剂量就少，对比度就大。但抗蚀剂往往是高分散的聚合物，即各分子并不具有相同的相对分子质量，抗蚀剂中含有各种长度的链，因此在形成不溶性凝胶时，相对分子质量高的链需要的剂量比相对分子质量低的链要少。因



此，形成不溶性凝胶所需的剂量范围很宽，所以对比度就低。

负性抗蚀剂的对比度一般比正性抗蚀剂的低。因为负性抗蚀剂在受电子辐照时，在发生交联反应的同时，也发生降解反应，每产生一个断链，就需要增加一个交联来补偿，负性抗蚀剂的这种断链的敏感性，使其对比度降低。

3）分辨率　分辨率是指电子束抗蚀剂能达到的最小特征尺寸，人们一般希望分辨率越高越好，对于小尺寸图形的加工有利。影响分辨率的主要因素有对比度、灵敏度和电子的散射。

对比度是取得高分辨率的重要因素，但对比度是有限的。正性抗蚀剂的曝光区必须达到 D_{100} 的剂量，非曝光区域又必须低于 D_0，才能得到高分辨率的图像。如果不满足这个条件，即使具有高的对比度，也不能得到满意的分辨率。另外，灵敏度对分辨率的影响是很明显的，高灵敏度的抗蚀剂一般都较难得到高的分辨率。

电子散射也是影响分辨率的一个重要因素。电子在抗蚀剂中的前散射的存在增加了电子束的直径，背散射使不需要曝光的区域曝光（邻近效应），从而降低了抗蚀剂图形的分辨率，难以得到最小的线宽，关于电子散射的问题将在下一节作详细的介绍。

（2）电子束抗蚀剂制作图形工艺

制作抗蚀剂图形的工艺过程，对图形质量的影响很大，同时要考虑到各工艺之间的相容性问题。电子束抗蚀剂的各工艺步骤如图 19.3-10 所示，下面就各步进行简单的介绍。

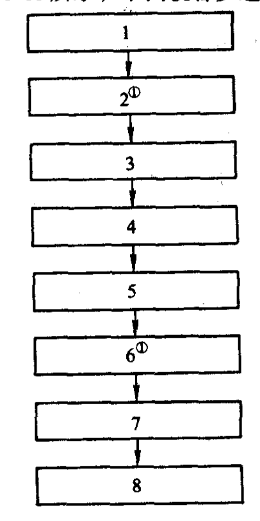


图 19.3-10　电子束抗蚀剂制作图形工艺典型流程
1—脱水烘烤；2—增黏处理；3—涂胶；4—前烘；
5—曝光；6—曝光后烘烤；7—显影；8—后烘
①可选步骤

1）脱水烘烤　基片清洗后，表面会有一层吸附的水层，脱水烘烤一般在真空或干燥氮气的气氛中，以 150～200℃的温度进行烘烤。该步的目的是去除基片表面吸附的水，在此温度下，基片表面大概保留一个单分子层的水。脱水烘烤的温度也可在更高温度下进行，以进一步除去所有吸附的水分。

2）增黏处理　基片烘烤之后通常采用六甲基二硅亚胺（hexamethyldisilazane，HMDS）进行涂覆，HMDS 是一种增黏剂，增强基片和抗蚀剂间的吸附力。一般对于本身与基片吸附力较强的抗蚀剂，如 PMMA 则较少采用，但对于与基片吸附力小的抗蚀剂，如 ZEP520 则经常使用。HMDS 的涂覆可采用蒸气法涂覆，也可以采用旋涂的方法进行。

3）涂胶　最常用的涂胶方法是旋转涂胶。涂胶时，一般在衬底上滴几毫升抗蚀剂，先以低速旋转 1～2 s，使抗蚀剂均匀的分布在基片上，然后再加速达到最大旋转速度，保持 30～60 s。最大转速一般为 2 000～6 000 r/min。因为抗蚀剂滴到基片上后，溶剂就开始挥发，所以要想获得好的均匀性，基片旋转的加速阶段是至关重要的。抗蚀剂的厚度与厚度的均匀性是涂胶时两个关键参数。抗蚀剂的厚度与所滴抗蚀剂的量并没有很大的关系，其厚度主要由抗蚀剂的黏度和最高的旋转速度决定，较低的黏度和较高的转速，产生较薄的抗蚀剂层。抗蚀剂层的厚度应根据工艺参数的要求及其他工艺相容性决定。抗蚀剂层的均匀性是另一关键指标，如果不均匀，则曝光和显影也就会不均匀，从而造成图形的质量较差。

4）前烘　基片涂胶后，必须进行一次前烘，或称软烘。这一步的作用是去除抗蚀剂中大部分溶剂并使抗蚀剂的曝光特性固定，另一方面增强了抗蚀剂与基片的附着力。前烘去除溶剂是一很重要的工序，它对曝光、显影及线宽控制都有很大的影响。前烘的温度应稍高于抗蚀剂的玻璃化温度而低于正性抗蚀剂的分解温度，或低于负性抗蚀剂的交联温度。一般情况下，前烘的温度越高，时间越长，会使得抗蚀剂在显影剂中的溶解速度降低，降低灵敏度，但对比度增加。

5）曝光　对抗蚀剂的曝光必须寻找最佳的条件。抗蚀剂的厚度确定后，应考虑衬底和抗蚀剂的性能，根据图形的分布及其特征尺寸来确定曝光参数，如加速电压、束斑尺寸、束流密度、曝光时间等。

6）显影　显影过程就是一溶解过程，主要问题在于根据具体抗蚀剂和曝光条件选定显影液。衬底、抗蚀剂、显影液三者作为整体来考虑，这样才能取得最佳的曝光结果。显影过程对温度非常敏感，如果要维持精确的线宽控制，控制显影液温度是很重要的。另外，一些特殊显影技术的应用也有利于制造极限尺寸的图形，如超声显影或低温显影技术。

7）后烘　显影后可进行高温烘烤，称之为后烘，这是针对后续高能工艺如离子注人和等离子体刻蚀等工艺，所采用的使电子束抗蚀剂硬化的过程。后烘的温度必须选择适当，不得使抗蚀剂产生流动，也不能使图形变形。

以上各步为抗蚀剂制作图形的基本工艺，它随材料而不同，各种抗蚀剂都有自己的特定工艺参数。如负性电子束抗蚀剂 SAL601 为化学放大抗蚀剂，在曝光后和显影前必须经过烘烤，以使曝光过程完成。为了得到合适的抗蚀剂图形，必须选用最佳的工艺参数，往往要用实验或对抗蚀剂的剖面轮廓进行计算机模拟来确定。

（3）常用电子束抗蚀剂及其工艺过程

很多有机聚合物都可以做电子束抗蚀剂。表 19.3-6 列出了一些常用的电子束抗蚀剂及其相关参数。下面对一些常用的电子束抗蚀剂作一简单的介绍。

表 19.3-6　常用电子束抗蚀剂

	极性	分辨率/nm	20 kV 灵敏度/μC·cm⁻²	显影液
PMMA	正	10	100	MIBK:IPA
EBR－9	正	200	10	MIBK:IPA
PBS	正	250	1	MIAK:2－Pentanone 3:1
ZEP	正	10	30	Xylene:p－dioxane
COP	负	1 000	0.3	MEK:ethanol 7:3
SAL－606	负	100	8	MF312:water
HSQ	负	10	100	TMAH:DI 1:9

1）正性抗蚀剂

① PMMA　（polymethyl methacrylate）　是第一个用于电



子束光刻的抗蚀剂。它是一个标准的正性电子束抗蚀剂，具有优于 10 nm 的分辨率，灵敏度较低约为 100 μC/cm² (20 kV)，与大部分电子束抗蚀剂相同，PMMA 的临界剂量随加速电压的增加而成正比增长。利用特殊的显影技术，人们已经在 PMMA 上曝出 3～7 nm 线条。目前出售的 PMMA 通常有两种分子量：495 K 和 950 K，溶解在苯甲醚（anisole）或氯苯（chlorobenzene）溶剂中。PMMA 与基片的附着力强，一般不需要 HMDS 增黏处理。PMMA 的另一特点是当辐照剂量高于临界剂量 10 倍时，PMMA 发生交联反应，成为负性抗蚀剂。虽然 PMMA 的灵敏度低且抗干法刻蚀能力差，但由于它独特的高分辨率，所以目前仍是使用最广泛的电子束抗蚀剂之一。

② EBR－9　EBR－9 是丙烯酸盐基类电子束抗蚀剂。灵敏度比 PMMA 高 10 倍，在 20 kV 约为 10 μC/cm²。但分辨率却不到 PMMA 的 1/10，约为 200 nm，由于其具有曝光速度快、寿命长、显影时不膨胀等优点，广泛用于掩模版的制造。

③ PBS　PBS 是广泛用于掩模版制作的高速正性抗蚀剂。对于制作大容量的掩模版来说，与其他正性抗蚀剂相比，PBS 高的灵敏度（20 kV，1～2 μC/cm²）具有很大的优势，提高了掩模版的制作速度。但与其他抗蚀剂相比，这也是它的惟一优势，该胶的工艺过程较复杂，掩模版必须在严格控制温度和湿度的情况进行喷洒显影，对比度也较低（约为 2），对于小尺寸、小批量的掩模版制作较少采用。

④ ZEP　ZEP 为一正性抗蚀剂，其灵敏度比 PMMA 高（20 kV 时的曝光剂量约为 30 μC/cm²），且拥有与 PMMA 相近的分辨率和对比度。利用 ZEP 抗蚀剂已制作出了周期为 50 nm，线宽为 10 nm 的图形。ZEP 的抗干法刻蚀能力明显优于 PMMA，储存寿命长。该抗蚀剂的缺点是与基片的附着力较差，且由于高的电子束敏感性，不宜用 SEM 直接观察，在高倍 SEM 成像时，会引起细线条的漂移或膨胀，因此该抗蚀剂的分辨率要通过刻蚀图形来判断，不能由 SEM 直接观察得到。由于较差的吸附性，一般在基片与 ZEP 抗蚀剂之间涂覆一层增黏剂（HMDS），增加抗蚀剂与基片的吸附力。

2）负性抗蚀剂

① COP　COP 是一种广泛用于掩模版制造的负性高速抗蚀剂，在 10 kV 时的灵敏度为 0.3 μC/cm²，分辨率约为 1 μm 左右。但 COP 抗干法刻蚀性差、易膨胀，而且曝光后交联过程仍将继续进行，因此，图形尺寸还将依赖于曝光后直到显影的停留时间。

② SAL601　SAL601 是一种高灵敏度的负性化学放大抗蚀剂，其灵敏度较高，10 kV 时灵敏度约为 7～9 μC/cm²，且随着加速电压的增加，临界剂量变化不大。分辨率为 0.1 μm 左右。SAL601 抗干法刻蚀性好，不膨胀，热稳定性好。但其图形质量和重复性受多种参数的影响，如衬底类型、抗蚀剂厚度、电子束能量、前后烘条件等。尤其由于 SAL601 是一化学放大抗蚀剂，对前后烘温度，特别是后烘温度很灵敏，若后烘温度控制不好，对图形质量影响很大，烘烤温度范围为 110～115℃，热板后烘 60 s，孤立线条随后烘的变化为 0.02 μm/℃。

③ HSQ（hydrogen silesesquioxane）　HSQ 是一高分辨无机负性电子束抗蚀剂，具有与 PMMA 相似的灵敏度和分辨率。利用 HSQ 抗蚀剂制造出了亚 10 nm 线宽的图形。HSQ 经显影后成为一种类似于 SiO_2 的非晶结构，与 COP、SAL 抗蚀剂相比，具有高的稳定性及高的分辨率。

上面介绍了一些电子束抗蚀剂及其相关的性能，除了应用单层抗蚀剂外，为了满足特殊的需求，如曝光溶脱工艺所需要的反楔形抗蚀剂图形时，需要用到多层抗蚀剂系统，即涂覆多层不同灵敏度或性质的抗蚀剂，从而得到需要的抗蚀剂图形。多层抗蚀剂系统在这里就不详细介绍，有兴趣的读者可参见文献。

5　电子束与固体的相互作用及邻近效应

（1）电子束与固体的相互作用

虽然电子束直写系统能够形成极细小的束斑（2 nm），但当入射电子同固体中的原子相互作用后发生散射，使曝光的问题复杂化。这种散射主要分为两种：前散射和背散射，如图 19.3-11 所示。前散射的电子与原入射方向所成的角度小于 90°，这种小角度散射使入射电子束变宽。背散射电子的散射角在 90°～180°的范围，这些电子从衬底返回到抗蚀剂层参与曝光。在这一过程中，电子失去能量而连续减速，从而产生一连串低能电子叫做二次电子。下面对前散射、背散射及二次电子作一简单的介绍。

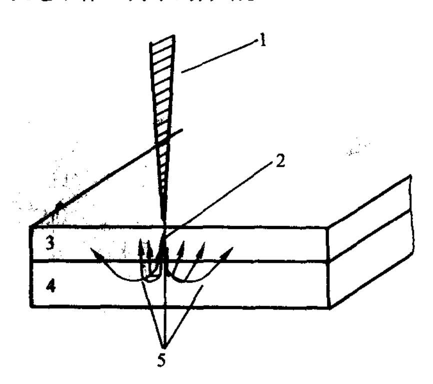


图 19.3-11　电子的散射效应
1—电子束；2—前散射；3—胶层；4—衬底；5—背散射

1）前散射　当电子束穿过抗蚀剂层时，其中一部分电子发生小角散射，从而使抗蚀剂层下面的电子束的宽度要比上面的大。由于前散射而引起的电子束直径的增加一般遵循下列经验公式

$$d_f = 0.9\ (R_t / V_b)^{1.5}$$

式中，R_t 是抗蚀剂层的厚度；V_b 为以千伏为单位的电子束高压。由公式，前散射可以通过减小胶层厚度和增加电子束的加速电压而减小。虽然通常情况下人们要尽量地避免前散射，但有时也可以利用前散射来满足曝光的特殊要求，例如可以通过控制显影的时间来控制抗蚀剂层的侧壁倾斜角。随着显影时间的增加，抗蚀剂的侧壁形貌由正倾斜到垂直最后变为负倾角，这一负倾角正是人们在进行溶脱工艺时所需要的。

2）背散射　当电子束穿过胶层到达衬底时，部分电子发生了大角度的散射，即背散射。这些背散射电子从衬底返回到抗蚀剂层，对抗蚀剂产生曝光作用，致使不需要曝光的区域也被曝光，从而使显影出来的图形比预期的要宽。背散射电子的散射范围主要是由电子的能量和衬底的类型决定的，图 19.3-12 给出了三种常用材料的电子能量与散射范围的关系。

3）二次电子　当电子慢慢地减速，它们大部分的能量以二次电子（2～50 eV）的方式被释放出来。这些二次电子也参与了电子束抗蚀剂的曝光过程。但由于二次电子在抗蚀剂中的产生范围仅为几纳米，所以它们对邻近效应的贡献很小。同时有一小部分的二次电子拥有较高的能量约 1 keV，即所谓的快速二次电子，它们对邻近效应有一定的贡献。

电子在抗蚀剂和衬底上的散射可以用双高斯分布来近似表示，其中 α 是前散射能量分布宽度，β 为背散射能量分布宽度，η 为背散射与前散射的比率。图 19.3-13 为一典型的电子散射的 Monte Carlo 模拟结果，由图可看出，随着加速电

压的增加，前散射明显的减小而背散射则增加。

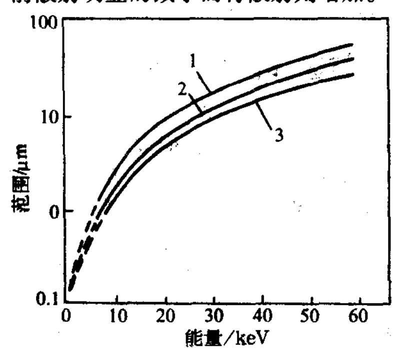


图 19.3-12 三种常用材料的电子能量和散射范围的关系
1—PMMA；2—Si；3—GaAs

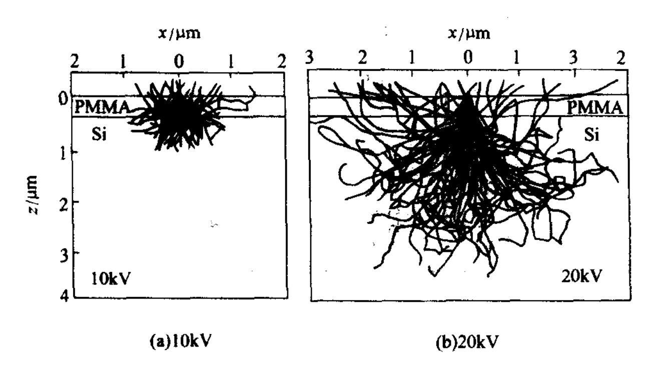


图 19.3-13 Monte Carlo 模拟的电子散射图谱

(2) 邻近效应及校正

1) 邻近效应及影响因素　电子束曝光系统是利用几千电子伏特或更高能量的束流进行曝光，其波长为零点几个纳米，甚至小于0.1 nm，分辨率虽然不受电子衍射的限制，但由于束的能量大，在电子穿过抗蚀剂层，进入基片的过程中，发生了上述提及的背散射现象。由于背散射电子横向扩展的范围要比电子束束斑直径大得多（达几个微米），于是抗蚀剂中每个点吸收的辐射能量是直接辐射能量和周围背散射能量的总和。当图形线宽和间隙小至与背散射扩展范围尺寸相当时，则背散射电子将对邻近图形的曝光产生严重的影响，这就是邻近效应。

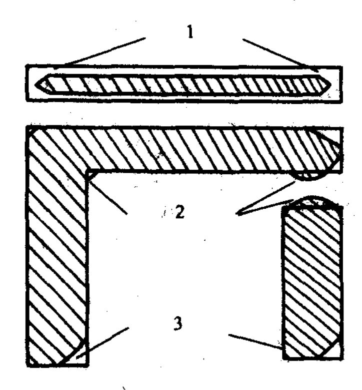


图 19.3-14 内部邻近效应和外部邻近效应
1—内部邻近效应；2—外部邻近效应；3—内部邻近效应

邻近效应存在两种形式，内部邻近效应和外部邻近效应，图 19.3-14 为邻近效应示意图。内部邻近效应发生在同一连续的图形中，各均匀地址点上入射相同的剂量，但该图形中各点实际接受到的剂量并不一样。例如矩形，其中心处接受到的附加剂量最强，矩形边上附加剂量为中心的一半，角上的附加剂量仅为中心附加剂量的四分之一。又如，粗线条实际接受到较强的曝光，所以细线条要求较高的入射剂量才能和粗线条同时在相同的时间内显影出来。外部邻近效应发生在两个靠近的图形结构之间，曝光引起两图形膨胀，形成小桥结构，严重时两图形沟通。显然，孤立的线条（外部邻近效应为零，内部邻近效应不为零）比靠近的线条需要更大的剂量。外部邻近效应是两图形间距的强函数，当间距为深亚微米时，显得格外严重。

邻近效应受以下因素的影响。

① 电子的能量　随能量的增加，邻近效应减弱。因此在较厚的抗蚀剂层上生成具有平行侧壁的结构时，应使用最高的加速电压。

② 基底材料　对于原子质量小的材料，邻近效应减弱。因此原子序数小的材料（如铍，原子序数为4）尤其适合在微机械中作为制造掩模的基底材料。

③ 抗蚀剂材料及厚度　抗蚀剂材料的平均原子数目越小，抗蚀剂层越薄，邻近效应越小。

④ 抗蚀剂的对比度　对比度越高，邻近效应越小。

邻近效应限制了图形的分辨率，同时邻近效应又是电子束曝光中必然存在的，不能制止它的产生，但可以减少和部分校正。下面就详细说一下邻近效应减小和校正的方法。

2) 邻近效应的减小方法　基本上有三种方法减小邻近效应：一种是改变入射电子束的能量；一种是改变衬底结构；另一种是改变抗蚀剂的结构。

① 改变入射电子的能量　理论上，增加入射电子的能量，当电子能量在 50～100 kV 甚至更高时，邻近效应会大大减小。当基底非常薄时，例如制作 X 射线掩模版，在高的电子能量作用下，大部分电子都穿透基底而逸出，从而减少了背散射电子。相反，在低能状态下，如果电子散射范围小于图形的最小尺寸时，邻近效应便可以被消除，但同时抗蚀剂的厚度也要小于图形的最小尺寸，以保证抗蚀剂层能被低能电子束曝透。

② 改变衬底结构　衬底选用得当，也可以减小邻近效应。研究表明，在抗蚀剂与低原子序数衬底之间，用一薄层高原子序数材料作为夹层，可以降低邻近效应。有了高原子序数的材料作夹层，当电子进入衬底时受到阻滞，能量有所下降。同时，背散射返回到抗蚀剂层时又要经过夹层，故返回抗蚀剂层的电子数减少，所以，厚度适当的夹层就像是背散射电子的过滤器一样，能减少图形尺寸的偏差。

③ 改变抗蚀剂的结构　抗蚀剂的灵敏度、对比度和分辨率各不相同，运用高对比度的抗蚀剂可以减小邻近效应。同时应用多层抗蚀剂，也是减小邻近效应的一种方法。如以厚的抗蚀剂做底层，一薄的电子束抗蚀剂作为顶层，将图形曝光在薄层抗蚀剂上，再利用刻蚀的方法将图形转移到下面的厚抗蚀剂层而减小邻近效应的影响。

3) 邻近效应的校正技术　原则上说，邻近效应不能完全的校正，因为电子束不能直接控制未寻址区（未曝光）的散射电子曝光。但有多种方法对其进行校正。

① 剂量校正技术　该技术是邻近效应校正中最常用的技术，既对曝光图案的不同部位分配不同的曝光剂量，从而使整体图案得到正确的曝光结果，同时又对前散射和背散射进行校正。

目前最常用的一种技术叫抗蚀剂曝光剂量自动协调的邻近效应校正技术（self-consist proximity effect correction technique for resist expose），即 SPECTRE 技术。这是一种对内邻近效应和外部邻近效应都进行校正的技术，其目的是给图形的不同部位赋予不同的曝光剂量，使所有电子辐照区的各部位一致，显影时各部位达到同样的显影程度。该方法一般由软件



完成，软件修正主要通过 Monte-Carlo 方法模拟结果和大量的试验，实测邻近图形的变形数据并进行拟合，摸索参数设置规律，实施剂量调节。但该技术需要大量的计算，同时当数据量太大及图形的尺寸太小时，该校正技术就变得比较困难。后来人们对剂量校正技术进行了大量的研究。最近神经网络技术也被应用于邻近效应的校正，并且取得了很好的效果。

② 图形尺寸的修正技术　与剂量校正相似的修正技术是图形尺寸修正技术，在一定的曝光、显影条件下，改变图形的尺寸，使显影后的图形达到所希望的尺寸。由于邻近效应的影响随距离的增加而呈指数衰减，因此对图形尺寸做很小的改变就可以对邻近效应起到有效的修正作用。而且各形状图形，以同样的速度曝光，在软件和硬件的实现上都比较简单。然而该修正技术对于小尺寸图形，特别是尺寸接近系统像素量级的图形就无能为力了。

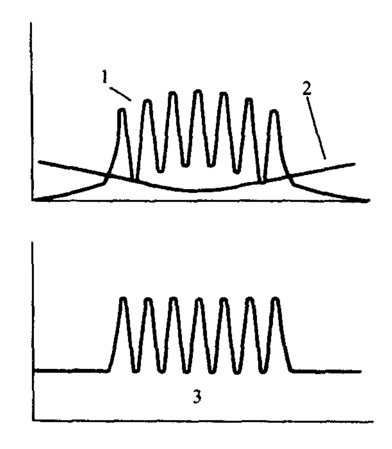


图 19.3-15　GHOST 技术应用于邻近效应校正上曲线为原图形（一组线条）曝光能量及 GHOST 图形曝光能量分布，下曲线为最终的能量分布

1—原图形能量分布；2—GHOST 图形能量分布；3—联合分布

③ GHOST 技术　另一校正技术是 GHOST 技术，该技术的优点是不需要任何计算。如图 19.3-15 所示，该技术是以背向散射电子曝光强度的反剂量，采用非聚焦电子束线性扫描图形的非曝光区域，从而使整体图形拥有相同的背散射剂量。其缺点为该技术增加了额外数据的准备及曝光时间，与剂量校正技术相比，该技术只考虑到背散射的作用，而对前散射没有任何的校正，另外，该技术降低了抗蚀剂的对比度，也可能在抗蚀剂中产生缺陷。

6　电子束曝光技术展望

电子束曝光技术的生产率远低于光学曝光，这也是阻碍其在大规模生产中使用的主要因素。一直以来，提高电子束曝光生产率的研究是电子束曝光技术的主要研究方向。在曝光设备和电子抗蚀剂性能方面，提高生产率的研究主要集中在：①高亮度电子源；②高速度数据处理与传输；③高速度偏转系统；④高速度 X－Y 工件台；⑤快捷、智能化的软件系统；⑥高灵敏度电子抗蚀剂。在系统总体设计方面，提高生产率的研究集中在开发新的曝光方式上：①栅扫描工件台连续移动曝光（如美国 MEBES 5500，MEBES eXara）；②可变成形束曝光（如日本的 JBX－9000MV，日本的 EBM40000，德国的 SB30MV）；③Cell 投影电子束曝光（如日本的 HL－950M，HL_7000M）；④缩小投影电子束曝光（如美国的 SCALPEL，日本的 PREVAIL）；⑤微电子束阵列曝光（IBM、Applied Materials 研究中）。其中投影电子束曝光（EPL）技术目前已进入实用化研究阶段，被人们普遍看好。EPL 系统具有极高的分辨率（30～40 nm）和极高的生产率（每小时可曝光 8 in 圆片 35～40 片），同时它具有很长的焦深，适于纳米级器件的批量生产。

国外研制中的 EPL 系统有两种：一是 Lucent 公司 Bell 实验室研制的具有角度限制的电子束曝光系统（SCALPEL）；另一种是由 Nikon 公司和 IBM 公司合作研制的具有可变轴浸没透镜的电子束缩小成像曝光系统（PREVAIL）。这两种系统的基本原理十分相似，不同点是 SCALPEL 用散射型薄膜掩模和双投影组合透镜，而 PREVAIL 用散射镂空掩模和可变轴浸没投影透镜。下面对这两种系统作一简单的介绍。

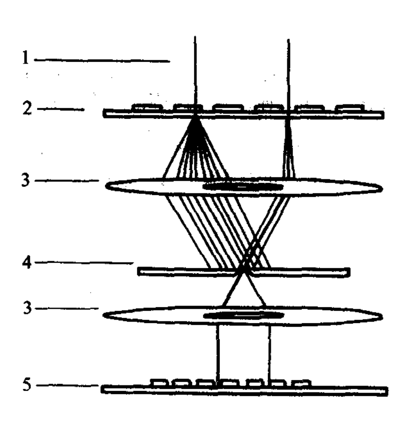


图 19.3-16　SCALPEL 成像原理

1—电子束；2—掩模版；3—透镜；4—SCALPEL 光阑；5—图形

（1）SCALPEL 电子束曝光系统

SCALPEL 的基本概念是由贝尔实验室的 BergerGibson 于 1989 年首次提出。它是用散射反差和吸收反差的对比产生图形。图 19.3-16 为该系统工作原理图，系统发送一个宽的准直电子束穿过掩模，掩模版是由低原子序数材料制作的膜片及高原子序数材料制作的图形层组成，整个膜片对电子束是透明的，因而淀积在掩模版上的能量很少。通过高原子序数图形层的电子束将被散射，散射的角度为几毫弧度。在电子投影透镜成像的焦平面上的光阑将阻止那些被散射的电子，通过低原子序数薄膜的电子不受散射，可以通过光阑，从而在基片上形成高对比度的图像。SCALPEL 把图像的形成和能量的吸收分开，从而形成不失真的图像。使用膜片掩模版的主要问题之一是由电子束的吸收引起的加热，SCALPEL 技术中电子束只被散射，从而完全避免了这一问题。

在美国贝尔实验室的 SCALPEL 实验装置上，实验得到的图形最细线宽为 35 nm，预期的生产率可达 35 片/h（8 in 圆片）。目前 SCALPEL 技术以完成基本原理验证，正在进行生产型光刻机关键技术的实验研究工作。

（2）PREVAIL 电子束曝光系统

PREVAIL 技术是继 SCALPEL 技术之后推出的另一种新的电子束投影曝光技术。该技术将大量平行像素投影和扫描探测成形相结合，从而得到较高的曝光效率，对像差进行实时校正。图 19.3-17 为 PREVAIL 系统中电子光柱体的结构示意图。从电子枪发射的电子通过高压电场加速，进入电子光柱体。通过成形光阑，电子束被截取成为能量分布均匀的方形。成形后的电子束经过曲线可变轴透镜系统，在掩模版上成像，形成面积为 1 mm^2，且能量分布均匀的方形电子束。

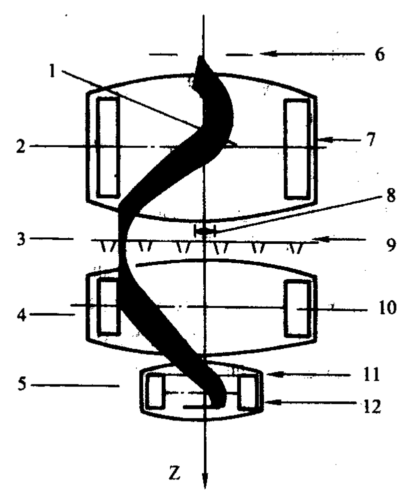


图 19.3-17　PREVAIL 电子光柱体结构示意

1—曲线可变轴；2—发光体；3—掩模版上的偏转距离为 ± 10 mm；4—准直器；5—基片上投影偏转范围为 ± 2.5 mm；6—成形光阑；7—消隐光阑；8—1 mm 子场；9—掩模版；10—束偏转/移轴偏转器；11—反差光阑；12—基片

该系统最大的电子束偏转距离为 ± 10 mm，曲线可变轴透镜可以修正电子束由于进行大范围偏转引起的畸变，从而减少了工件台的移动次数，提高了曝光效率。垂直穿过掩模的电子束继续向下进入一组束偏转/移轴偏转器，该部件将电子束位移到其子场位置，最后通过物镜缩小投影到基片。由于系统的曝光缩小倍率为 4，因此投影在基片上的范围可达 ± 2.5 mm。

PREVAIL 技术曝光的临界尺寸已经达到 100 nm 以下的水平，其产量也已经达到 27 片/h（8 in 圆片）。目前已经由 IBM 与 Nikon 公司合作开发出了实验机型 α 机，下一阶段的目标是开发 β 机，在临界尺寸小于 100 nm 下达到工业使用水平。

编写：杨海方（中国科学院物理研究所）
顾长志（中国科学院物理研究所）

第4章　聚焦离子束加工技术

1　聚焦离子束

聚焦离子束（Focus Ion Beam，FIB）系统与扫描电镜设备非常相似，只是利用聚焦的离子而非电子产生扫描信号。离子源为一个涂有低熔点金属薄膜的直径约几微米的缠绕钨丝，在尖端曲率半径小于1微米的钨丝上加一个较高的电场，于是便可以抽取得到扫描所需的离子。

高压加速的离子在达到固体样品时，会在样品表面通过粒子的碰撞分散开来，发生原子的溅射和电子的激发等过程，如图19.4-1所示，导致表面的化学反应、原子错位和离子注入等效果。在样品表面被溅射出来的二次电子和离子可以收集起来用于成像。由于被成像的材料和聚焦离子束束斑大小的差别，所获得的图像分辨率也有所不同。目前，FIB设备的二次电子和二次离子成像的分辨率分别达到了2 nm和5 nm。

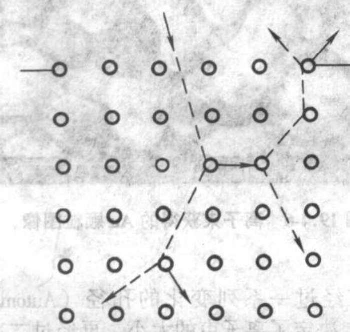


图19.4-1　入射离子与固体表面的相互作用

典型的FIB设备包括液态金属离子源、离子柱系统、二次粒子探测器、多轴移动样品台、真空系统、电子控制面板和计算机控制系统等硬件部分。图19.4-2所示为美国FEI



图19.4-2　FEI公司的DB235系统

公司的DB235电子束/离子束双束工作站。所谓双束，既电子束和离子束同在一个真空腔体内，可以同时满足FIB精细加工和电子束高分辨成像的要求。

FIB的功能主要有：①定点切割；②选择性材料蒸镀；③选择性刻蚀；④刻蚀终点探测等。

离子束的位置通过偏转线圈来控制，曝光剂量通过离子束流的大小、点停留时间和步长来控制，离子束可以在选定的位置上进行刻蚀。聚焦离子束系统也可用来沉积金属和绝缘层。另外，FIB系统中还常配有碘和氟化氙等气体，分别用来进行金属和绝缘层的化学辅助增强刻蚀。

FIB设备在十几年前开始进入商业领域，第一台设备是用来修复光刻掩模板的缺陷，以生产出无缺陷的掩模板。由于能在选定的微区进行刻蚀和沉积金属或者绝缘层，使得FIB系统成为在微纳米人工结构加工、材料分析样品制备和微纳电子器件制作等领域里的理想设备。如已经被广泛应用的微机电系统、电路修复、失效分析、电子束和X射线曝光掩模版的修复、TEM样品制备、微纳米尺度的三维结构直写和纳米探针的三维结构修复等。

（1）液态金属离子源

离子源是离子束系统的核心。现在商用的离子源基本都是液态金属离子源（Liquid Metal Ion Source，LMIS）。其中最常用的液态金属离子源是Ga源，因为Ga具有低熔点（熔点略高于室温）、低蒸气压以及良好的抗氧化能力等优点。而且Ga源还具有寿命长的特点，通常的商用Ga离子源的寿命可以达到1 500 μA·h以上。其他的一些被使用的液态金属离子源主要还有：Co/Nd、Au/Si或者Pd/As/B等合金材料。在FIB系统中，被抽取出来的离子经过一系列的光阑和透镜的加速、校准和聚焦形成适合工作的聚焦离子束。加速电压通常为30 kV，特殊设计的FIB系统最高可达100 kV，对应不同的光阑和透镜组形成束斑为几纳米到几百纳米的离子束，束流为1 pA到20 nA，束流密度可以达到100 A/cm^2。

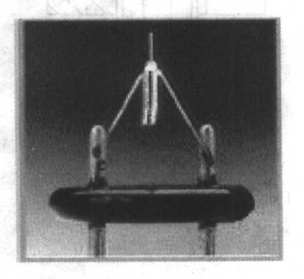


图19.4-3　离子源形貌

液态Ga金属离子源主体为一个直径约几微米的缠绕的钨丝，钨丝缠绕形成存储池。液态金属Ga与钨充分浸润，储存在存储池内，并在针尖处形成连续的液态金属膜。Ga离子源形貌如图19.4-3所示。在尖端施加一个外加电场（suppressor voltage），使液态Ga形成细小尖端，再施加负电场（extractor voltage）牵引尖端的Ga，从而导出扫描所需的Ga离子束。按照静态情况下表面张力和静电力平衡的条件，液态金属离子源的尖端应为半锥角为49.3°的泰勒锥，实验得到的发射尖端是如图19.4-4所示的类似喷嘴的突出结构。

使用LMIS进行微加工的最主要缺点是金属离子的注入污染。早期的源有气体离子源，由于这种源有较大的空间角，不能聚焦成点状源而使其加工能力受到很大限制，一些其他的源，如一些非金属、惰性气体等气体场离化源（Gas－phase Field Ionization Source，GFIS），可以避免金属离子改变材料光学透射率的缺点。更具吸引力的是理论上它能具有非常高的束流密度。GFIS气态场离子源技术还没有在FIB里商用化，因为成功的GFIS系统需要超高真空、高压和超纯气体等条件和商用FIB各种技术的结合。

（2）离子柱系统

离子柱系统由离子源、一系列聚焦透镜、消像散器和光阑等部件构成。图19.4-5为离子枪系统构成图。

Ga离子源需要小于133.3×10^{-7} Pa的真空，以防止受到污染，该真空由一离子泵获得。真空室内的真空值通常会在进行刻蚀或沉积过程中由133.3×10^{-7} Pa升到133.3×10^{-6} Pa。

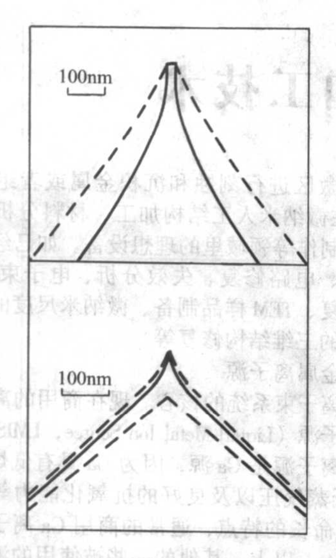


图 19.4-4　类喷嘴针尖形状示意

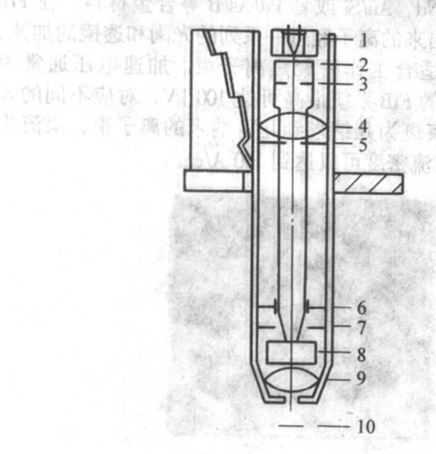


图 19.4-5　离子枪系统

1—离子源和抑制系统；2—抽取器；3—喷射光阑；
4—透镜组 1；5—孔径光阑；6—消隐偏转器；
7—消隐光阑；8—八级透镜；9—透镜组 2；10—样品

抑制器和抽取器共同控制离子源的抽取电流值并使其稳定，由于离子源表面很高的电流强度使得离子束存在较高的能量色散，这样的色差对离子束的影响远大于球差。为了得到高分辨率，柱体中光学部件的设计一般采用三元透镜等方法，将透镜的色散控制在最小限度。

(3) 其他

为满足 FIB 设备更广泛的应用需要，大多数 FIB 系统都配有化学气体辅助刻蚀与沉积部分（气体注入系统）。例如用来沉积金属的金属有机气体，用来沉积绝缘层的硅氧烯，用来增强刻蚀的 I_2 和 XeF_2，或者 Cl_2 等。这些辅助气体分别装在几个管状容器内，使用时通过毛细管诱导至样品表面。

大多数 FIB 系统还提供可以旋转和倾斜的多轴控制样品台，可以使样品定位更准确，能得到更高分辨率的截面图像和更复杂的器件修复能力。还有用来实现成像功能的二次粒子探测器，保持离子柱和样品室真空的真空系统，以及电子控制面板和计算机控制等硬件部分。

有些系统有样品预真空室，样品通过预真空室传递进入真空腔体。

2　FIB 的工作过程

(1) 图像获取

离子束通常在样品表面被数字光栅聚焦成亚微米级的束斑，然后由一个带电粒子探测器收集由离子束在样品表面溅射出来的二次带电粒子。被溅射出来的离子或电子被二次粒子探测器接收，得到二次离子像或者二次电子像。被溅射出来的二次粒子的数量和类型充分体现了样品表面的形貌。由 FIB 得到的二次电子像比二次离子像有更高的信噪比，但是由不同材料溅射出来的二次离子产生的二次离子像的对比度很大，两种成像模式互为补充。采集的图像可以保存下来并进行更多的分析。

图 19.4-6 是 FIB 得到的金颗粒的扫描电子像，亚微米的细节都可以清楚看到。FIB 的图像分辨率可以与 SEM 相媲美，使得 FIB 不仅可以得到类似 SEM 的图像，还可以在样品上进行微结构的加工。

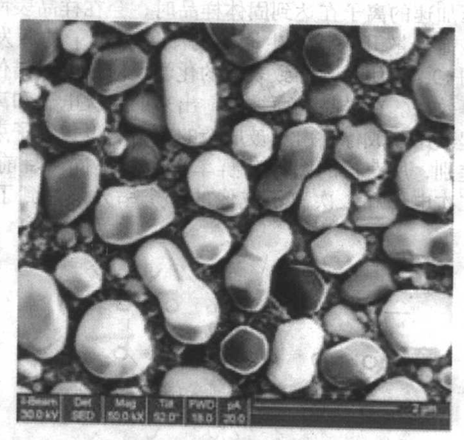


图 19.4-6　离子束获得的 Au 颗粒图像

(2) 刻蚀

Ga 离子束经过一系列变化的孔径（Automatic Variable Aperture，AVA）决定了离子束的大小，再经过二次聚焦至样品表面，利用物理碰撞或化学诱导实现切割或沉积的目的。离子束通过数字光栅聚焦到衬底上几十平方纳米到几平方毫米的范围，二次带电粒子通过微通道器和电子通道倍增器被采集，离子束通过其能量或化学增强刻蚀的办法刻蚀选定区域内的相应材料，或者在纳米区域内沉积金属、炭膜或绝缘层。因为离子束成像其实就是通过采集离子束轰击出的样品表面的二次电子或离子信号得到的，所以刻蚀一个结构也可以被认为是过成像，或者认为是得到刻蚀后的图像。

材料的刻蚀速率取决于束流的大小，刻蚀量的多少由曝光剂量决定，例如在 30 kV 高压下 Ga 离子源对于 Si 材料的刻蚀，1 nC/μm^2 的剂量约可以刻蚀掉 0.5 μm 深的 Si 材料。另外，不同的材料也有不同的溅射率，例如 Au 的刻蚀速率就是 Ta 刻蚀速率的 10 倍。很多化合物的刻蚀不够均匀，如 InP，富含 In 的部分很容易被刻蚀掉，导致留下大量的富含 P 的小岛。

FIB 系统可以根据不同需要编辑不同的图形文件。常规的图形有实心方块、圆、圆环、不等边四边形和点等常规形状，很多设备也可以将任意的图形文件转化为 FIB 设备能够识别的文件，如图 19.4-7 所示，为使用 30 kV、500 pA 束流在金刚石薄膜上刻蚀 5 min 得到的中国科学院物理所的所标，可以用作纳米压印的模版。

束流的选择要按照不同刻蚀量和精度的要求来选择。一般用约 30 pA 的小束流除去光刻掩模版上的亚微米级的缺陷。如铬（Cr）版或者硅化钼的光学掩模板厚度大约 100 nm，金（Au）或钽（Ta）的 X－Ray 掩模版厚度约 500 nm，一般光刻版上材料多余部分的尺寸不会超过 2 μm^2，用 FIB 软件勾勒出缺陷的形状，选择合适的束流刻蚀掉多余的部分，通常处理一个亚微米级的缺陷需要几分钟。相对



图 19.4-7　FIB 刻蚀的任意图形

的，制备 TEM 样品则需要除去几十立方微米的材料，通常要用几纳安甚至更大的束流刻蚀约 1 h 左右。

1）刻蚀的限制　FIB 的刻蚀限度受到束斑大小和刻蚀材料的密度及所需加工图形结构等条件影响，通常 FIB 可以加工到小于 100 nm 的尺寸，如线条或者孔径，有些甚至可以小于 20 nm。除了横向尺寸上有限制外，加工的深宽比也是有要求的，通常尺寸越小，能达到的深宽比就越小，在 1 μm 左右的线宽尺寸，加工的深宽比可以达到 1∶10。另外，由于刻蚀的同时在紧邻刻蚀位置的周围会有刻蚀出的材料再沉积等原因，所以想精确去除掩模版上的多余的污染物，也是非常困难的。

2）气体辅助刻蚀（GAE）　限制刻蚀深宽比的一个重要原因是离子溅射产物的再沉积。在离子束刻蚀的位置注入含卤素的气体，使之与溅射出来的产物产生挥发性物质，这样就可以大大提高刻蚀深宽比的极限。气体辅助刻蚀只是在离子束刻蚀的局部区域与溅射产物发生化学反应，不影响其他区域，从而很好地进行特定微区的加工。使用 FIB 的气体辅助刻蚀功能可以增加刻蚀的深宽比，同时侧壁的垂直度可以做到接近 90°，并且可以提高刻蚀的速度。另外，气体辅助刻蚀是有选择性的：不同的气体组分对不同材料有不同的刻蚀率，在器件修复和失效分析等众多应用中，选择性的去除某种材料，保留另外一种材料的刻蚀方法是常用的。例如 XeF_2 对 SiO_2 的增强刻蚀倍率约 7～10 倍，但对 Al 的增强刻蚀效果却很小，一般不到 2 倍。图 19.4-8 为使用 XeF_2 对电路进行增强刻蚀的效果图，可以清楚地看到 SiO_2 被充分地刻蚀掉，而基本上完好地保留了 Al 布线的形貌。具体的各种辅助气体对不同材料的增强倍率如表 19.4-1 所示。

通常使用气体辅助增强刻蚀时，使用较小的离子束束流密度可以更清晰地表现出增强的效果，同时小的离子束流也减小了样品的损伤和充电现象。

（3）沉积

在许多应用里，微结构的形成需要进行微区化学气相沉积。通常用于沉积的气体，如有机金属化合物，通过一只很细的距离离子束聚焦位置不到 300 μm、内径小于 300 μm 的毛细管注入到真空系统中，通过聚焦离子束的辐照分解，将金属或者绝缘物质沉积到样品上，如图 19.4-9 所示，同时分解的残余气体排除系统外。沉积的金属通常是 Pt 或者 W，沉积的绝缘层为硅的类氧化物。通常毛细管的尖端距离样品表面为 100～200 μm。

FIB 诱导气相沉积的机理已经在文献中做了大量详尽的报道。沉积是 FIB 进行沉积和刻蚀的动态平衡的过程，由于沉积的速度大于刻蚀的速度而导致整体的沉积效果，所以要提高沉积的效率，就要提高沉积本身的效率并同时降低溅射的产额，最好的办法就是减小束流密度。FIB 系统沉积时，束流的大小、点停留时间和步长等参数对沉积的效果和速率都有非常明显的影响。参数选择不当，有可能会导致刻蚀而非沉积，也可能导致沉积速率过慢，造成辅助气体的大量流失。图 19.4-10 为一个简单的 Pt 沉积，尺寸 $2.5\times2.5\ \mu m^2$，其参数条件为：束流 30 pA；点停留时间 0.1 μs；步长约 19 nm；时间约 2 min，沉积的厚度接近 1 μm。

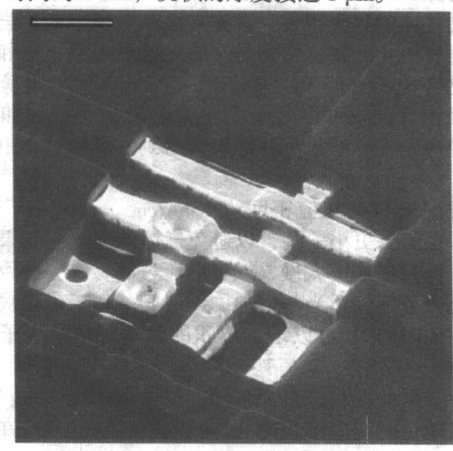


图 19.4-8　气体增强辅助刻蚀 IC

表 19.4-1　不同气体组分对不同材料的增强刻蚀效率

	Si	SiO_2	Al	Si_3N_4	W
I_2	5～15	—	7～20	4.7	—
Br_2	5～6	—	8～16	—	—
XeF_2	7～12	7～10	2	7	7～10

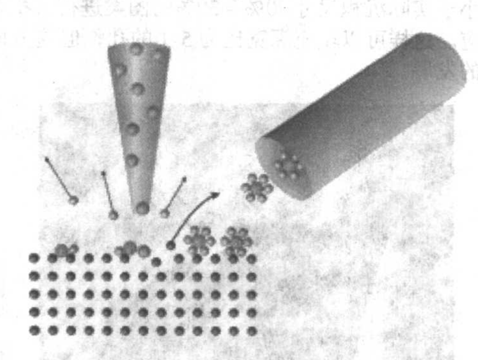


图 19.4-9　气体辅助的 FIB 化学沉积过程

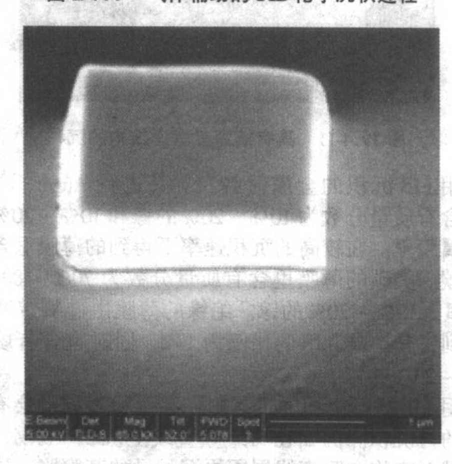


图 19.4-10　FIB 沉积 Pt 膜

FIB 沉积的方法：选择一个化学气体，它包含一种感兴趣的元素（如用含有 Pt 的金属有机化合物），将辅助气体加

热至有足够的蒸气压力；用毛细管导至样品表面，毛细管口距离加工位置约 150 μm，高度方向距离样品表面约 100 μm；使用离子束照射待加工的位置，诱导辅助气体分解，将感兴趣的物质沉积在选定的区域，最佳的针尖位置要根据气体的种类和待加工的几何形态来确定。

辅助气体的种类很多，首先在沉积金属方面，尝试过很多种金属有机化合物，特别是金属的乙酰丙酮化物和金属的碳酰基化合物，现在 Au、Pt、W、Cr 和 Al 等金属薄膜都已经可以沉积。碳膜可以通过沉积聚合物来形成，如聚苯乙烯。绝缘薄膜可以通过沉积硅氧烯得到，沉积过程中加入氧的成分。

通常沉积 Pt 时束流密度约 1 mA/cm^2，尺寸小于 2 μm×2 μm时，束流要更小一些，以避免气体的损耗。如果离子束在样品表面扫描速率太慢，或者束流过高，都会导致辅助气体没有充分分解，适当的增加刷新时间（离子束两次到达同一点的间隔时间），可以增加沉积的效率（单位离子数导致沉积的原子个数）。

每种金属的沉积速率都不同，Au 的沉积速率是 W 的 40 倍，所以单位时间里沉积的 Au 可以比 W 厚很多。许多大尺寸的图形可以用大束流来加工，这样可以减少气体的损耗量。

在一个平滑的样品表面，用 FIB 沉积的样品厚度与离子的剂量成线性关系。但是在一些具有高深宽比的结构内进行沉积却是非常具有挑战性的工作，因为用化学辅助沉积在高深宽比孔的边缘的沉积速率非常快，非常容易填充成中空结构，如图 19.4-11 所示。当降低沉积效率时，可以提升沉积高深宽比孔洞的效果，使之有较少的缺陷。典型的减少沉积效率的方法是：加倍点停留时间，增加局部的束流密度；沉积时取小于实际沉积尺寸 20%～30%的图案进行沉积以减少边缘效应。这样可以填充深宽比为 5:1 的孔，但这方面还需要更多的发展。

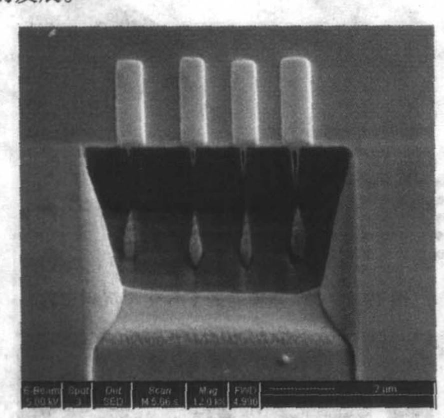


图 19.4-11 具有搞深度宽比结构的沉积

商用 FIB 沉积的金属薄膜，对其进行 Auger 分析得到：薄膜内含有质量分数为 10%～20%的镓和 10%～20%的碳残留在金属膜里。在较高的沉积速率下得到的薄膜里含有较高浓度的碳。类碳的薄膜里含有质量分数为 70%～80%的碳，10%的氧，10%～20%的镓。绝缘的薄膜由硅氧烷和氧化合沉积得到，其中硅和氧的比例为 1:2，同时也含有质量分数为 10%～20%的镓。

使用 FIB 进行沉积的过程中，在沉积物周围会有 FIB 溅射产物的再沉积。例如在一组竖直线上沉积一条水平的 Pt，多余的溅射产物在竖直线周围再沉积导致其膨胀，这种尺寸的改变对于光刻版修复应用来讲是不能接受的。展宽的线可以用 FIB 重新修饰成原来的形状，可以通过适当提高沉积效率，来改善沉积效果使 FIB 不仅用于掩模修复，而且可以适合更多的应用领域。

3 FIB 在微/纳加工方面的应用

（1）掩模修复

FIB 的许多技术上的发展都要归功于光学掩模的修复需要，而且至今 FIB 也仍然是掩模修复的主要工具。光学模版是可以被上千次重复使用的经济模版，所以对掩模进行微区的亚微米尺度缺陷的修复是很有经济效益的。被修复的边缘不会偏离实际想要的位置 0.1 μm 以上。实际的精确程度和可重复性等要取决于 FIB 系统和离子束的情况。另外 FIB 还可以修复 X 射线掩模及先进的光学移相掩模。

修复缺陷是用离子束直接溅射去除多余的材料，或者在某处沉积上一种材料。光学掩模版通常是在石英或玻璃上有一层约 0.15 μm 厚的铬，当要去除多余的部分时，为了尽量减小掩模修复时造成的透光率的影响，常常使用增强刻蚀，如 XeF_2 等。通常用几个 $nC/\mu m^2$ 的离子束剂量去除 0.15 μm 厚的铬，或者用一定剂量来沉积约 0.15 μm 厚的 C。修复的边缘与设计的边缘相差要小于 0.1 μm。

相比于激光修复，FIB 的主要优点在于精度高，可以达到约 10 nm 的分辨率，但是不得不考虑到的缺点是 Ga 离子的注入。

掩模版缺陷修复的发展要求其在三维方向上都有很精确的控制。成功的修复要求：对掩模版的尺寸、形状和位置都要很好地匹配；不影响掩模版的投射率；尽量减小对周围无缺陷处的影响；而且修复必须是长效耐用的。需要注意的是，缺陷修复后的材料厚度与原材料的厚度相差不能超过正负 5%。由于 FIB 对于 z 方向的控制程度还从来没有被完整地界定过，但是这对于修复掩模版上相平移的缺陷是至关重要的，这方面还有待继续研究。

（2）电路修复

FIB 是非常理想的微结构加工的设备。对于器件的上层金属布线，用 FIB 可以很容易地将电路修改，比如直接切割某条金属线使之断路，然后再用金属沉积的方法连接两条金属线。FIB 沉积的金属作为电路连接，其电阻是足够小的。如图 19.4-12 的例子中是要将 A 点钝化层之下的金属线切断，并将 B 和 C 点钝化层之下的金属连接起来。该图中使用 0.5 $nC/\mu m^2$ 的离子剂量进行 10 μm^2 尺寸的 Pt 的沉积连接。测量新连接的线的电阻误差在 10%以内。

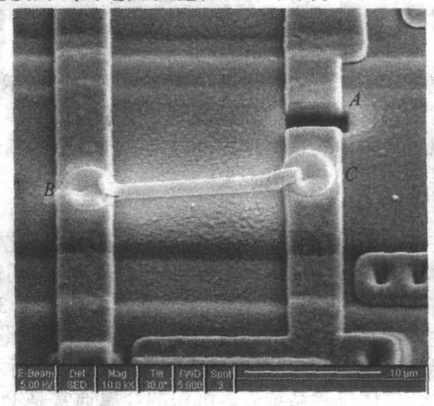


图 19.4-12 使用 FIB 进行 IC 修复

终点探测和刻蚀过程中从材料溅射出来的二次离子的量可以用来进行鉴定被刻蚀层的材料。探测的精度在芯片和 IC 电路里 Z 轴方向上可以达到 20 nm。如果不使用终点探测技术（end point detect），在刻蚀孔洞的时候就有可能刻蚀的过深而破坏下层布线，或者刻蚀不够而不能达到感兴趣的布线层。



(3) 失效分析

虽然 FIB 做材料截面图形时，材料去除效率很低，每分钟约 10 ~ 100 μm^3，但还是要比标准的研磨抛光技术的效率高很多。而且机械方法得到的截面比起 FIB 得到的截面，缺少可重复性，难以精确定位并对大部分区域以至于整个样品有严重破坏性。并且用 FIB 做截面观察可以不影响器件其他部分的功能，这一点是传统的研磨抛光技术不能达到的。在很多领域器件还要求在做完截面以后保持其固有的功能。例如，做 SEM 分析用的截面，传统方法需要几个小时的时间反复进行刻蚀、抛开、修饰、添埋等工作。而作为对比，一个 10 μm × 10 μm 大小，深 10 μm 的截面可以使用 FIB 在十几分钟内完成。另外，虽然激光的刻蚀效率要明显高于 FIB，但其刻蚀的精度却远远低于 FIB，激光的最小束斑一般为几个微米，这对于很多应用都显太大了。

随着 IC 电路尺寸不断向亚微米尺寸发展，FIB 系统已经成为而且也将继续成为失效分析方面不可或缺的工具。FIB 在失效分析方面，通常要制备一个缺陷或结构的截面以便观察、孤立出电路中的某一个部分以进行电性能测量，局部去除钝化层并沉积金属形成连接电极，或者如上节讲的电路修复。

图 19.4-13 是 FIB 做的一个典型的截面。首先确定加工位置，输入用计算机辅助设计软件 CAD 或其他数据格式设计的图形资料，然后在设计好的区域用大于 300 pA 的束流刻蚀约 10 min，然后用小于 30 pA 的束流对截面进行抛光精修，以便成像。每一个抛光过程约需要几分钟的时间。

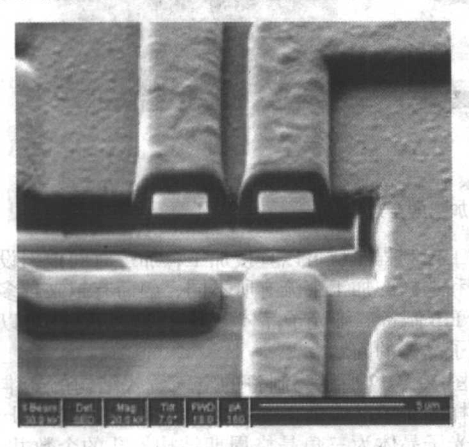


图 19.4-13　FIB 制备的典型截面

均匀性和器件内不同材料层的质量是 IC 分析指标的重要参照标准。可以用对不同材料有不同刻蚀速率的选择性化学刻蚀技术增强不同材料间的对比度，这样可以提供更多的信息。图 19.4-8 就是 FIB 用 XeF_2 的增强刻蚀对 IC 线路进行刻蚀，剂量很小，XeF_2 可以显著地增强 Si 和 SiO_2 的刻蚀，而留出损伤很小的金属线。

失效分析中常常会修改下层金属，对于下层金属的修改，由于需要考虑到不能与上层短路，所以操作上相对比较困难。复杂但又最常用的步骤是：选定一个样品位置，在电路版上刻蚀一个 2 μm × 2 μm、几微米深的隧道达到下层金属布线层；然后用 FIB 沉积绝缘材料以保护暴露出来的金属线；最后在沉积的绝缘层上二次打开一个 1 μm × 1 μm 的隧道，用 FIB 沉积金属使下层金属布线层与上层金属布线层或表层电极相连接。这个过程需要非常精确的刻蚀和沉积控制。

(4) 透射电镜（TEM）的样品制备

TEM 样品制备一直是 FIB 设备的一传统应用。使用 FIB 这种微加工技术进行 TEM 样品设备大大降低了制备样品的时间，并可用于分析复杂电路细微结构的分析，能够得到高分辨清晰的图像。传统的制备截面 TEM 样品的技术包括机械切割、抛光、减薄和离子束轰击等步骤，加工周期很长，通常需要几小时。而且由于有些样品内成分复杂，在机械加工过程中由于应力等原因很难一次成功。相比于 FIB 制备样品，传统的方法不仅效率低，更重要的是不能精确地在感兴趣的局域位置上制备出 TEM 样品。

以下为用 FIB 制备 TEM 样品的一个例子。使用的设备是美国 FEI 公司的 DB235 双束工作站，源为液态 Ga 离子源，离子束束流从 1 pA 到 20 nA，其对应的束斑是 6 nm 到 350 nm。电子束是用来成像的，分辨率优于 2 nm，双束在一个系统里提供了同时提供高质量的刻蚀和高分辨率的成像的可能。实验中制备 TEM 样品的原材料为硅基片上生长的铱钡铜氧膜。

制备的方法如下：

① 用电子束观察样品，选择欲加工区域，如图 19.4-14a 所示，确定后旋转样品至垂直于离子束位置，并切换至离子束，等待加工。

② 于样品两边各 10 μm 处做标记，以便加工过程中定位，如图 19.4-14b 所示。在样品表面镀一层约 1 μm 厚的 Pt，保护样品在离子束加工过程中不受破坏，如图 19.4-14c 所示。

③ 在标记沿线的两侧用大束流（5 000 pA）做楔行刻蚀，并逐渐切换至小束流（100 pA）一步步向中间夹挤，至样品厚度小于 800 nm，如图 19.4-14d 所示，该过程约需要半小时。

④ 倾转样品与离子束夹角 45°，即与电子束夹角为 7°处，切削 TEM 样品下边缘及两侧，使之于周围大体断开，以便最后取出，但需留下少量（约 1 μm）与样品衔接，已备继续加工，如图 19.4-14e 所示。

⑤ 转回样品至与离子束垂直方向，或微调整样品继续减薄样品至约 150 nm 厚，如图 19.4-14f 和图 19.4-14g 所示，该过程需要约 20 min。

⑥ 最后切断两侧与块材相连接处，如 19.4-14h 所示。取出放于炭膜上即成为完整的 TEM 样品。

图 19.4-14i 为用 FIB 加工的 TEM 样品直接在双束系统中用电子显微镜观察得到的样品高分辨像。图 19.4-15 是 Akira Yamaguchi 等人用气体辅助刻蚀 FIB 制备的 TEM 样品的透射照片，晶格像显示 FIB 是非常出色的 TEM 样品制备工具。

用常规的方法制备 TEM 样品，很难做到精确定位，不仅表面样品如此，体材料更如此，对材料本身也有很高的要求，比如应力较大的薄膜样品就很难用常规方法制备，而且周期长，成品率也很低。而使用聚焦离子束双束系统制备 TEM 样品不仅很容易定位，而且整个过程只需约 1 ~ 1.5 h，成品率很高，是非常理想的 TEM 制备工具。

(5) 三维微结构的加工

三维微结构的制备应该是 FIB 刻蚀的最基本的功能。通常的微结构的制备是用光刻和传统的 Si 工艺。因为其速度快可以成批生产，FIB 在这个方面是没有竞争力的，但是 FIB 可以根据需要制备出任意结构，最重要的原因是不需要掩模版，可以加工任意形状。我们将介绍 SPM（Scanning Probe Microscopy）用针尖的制作。这个技术虽还不能成批的生产针尖，但是事实上由于 SPM 探针对尺寸的要求远远超过其对数量的要求，所以用 FIB 制备探针是非常有潜力的。FIB 系统的一个特点是由于它能在一个圆形区域内偏转束。这样就可以像车床上旋转样品一样在 FIB 加工同时旋转样品，束偏转可以使刻蚀的精度更高。

图 19.4-16 是一个用 FIB 微加工探针的例子。目标是在一个粗探针的基础上使用 FIB 加工出一个尽可能细的针尖。加工的图形是圆环。选择束斑直径 25 nm，束流 300 pA，刻

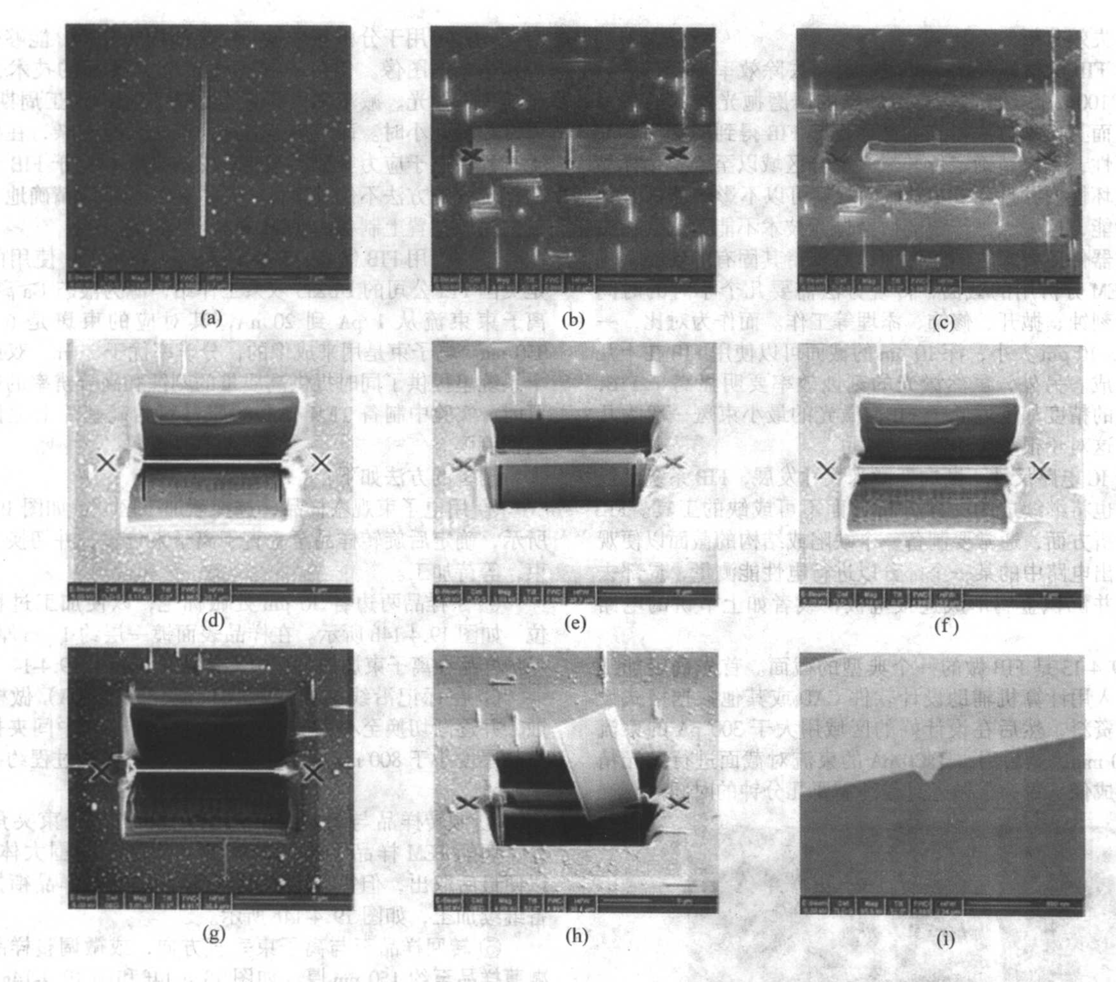


图 19.4-14　用 FIB 进行 TEM 样品加工的全过程

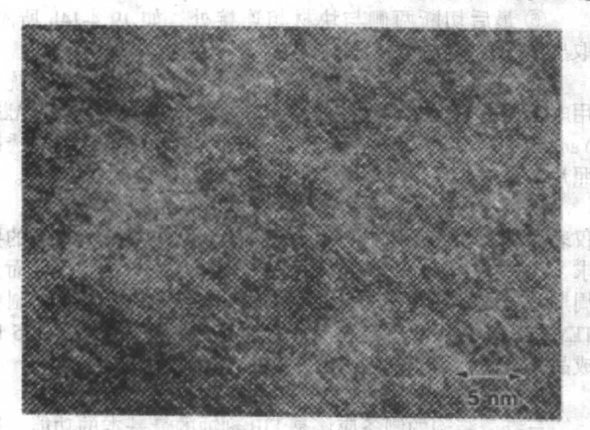


图 19.4-15　用气体辅助刻蚀 FIB 制备的 InP 高分辨投射图像

蚀 5 min。然后选择束斑直径 10 nm，10 pA 的小束流，在留下的圆柱上继续刻蚀圆环，同时逐渐减小刻蚀的半径，至圆锥状态。

(6) 其他

1) 光子晶体的制备　二维光子晶体（PC）因其存在光子带隙而日益引起人们的兴趣，传统的二维光子晶体制备方法主要为电子束曝光的方法，将设计好的二维光子晶体图案用电子束曝光转移到样品上，经过刻蚀去胶等工艺后得到光子晶体结构，该方法工艺过程复杂，整个过程所需时间相对较长，需要设备比较苛刻。而使用 FIB 系统则简单很多，基本不受材料限制，不需要生长模版，只需将设计好的图形输入到加工控制程序就可以直接加工，加工时间根据设计的图形尺寸和选择的加工束流有所不同，因而有越来越多的人开始使用 FIB 制备二维光子晶体。但这种方法存在难以加工大面积光子晶体的问题。

如图 19.4-17 所示为制备的空气桥式结构的二维光子晶体，这样的光子晶体结构的加工时间通常只有不到十分钟。加工的光子晶体为三角晶格周期结构，孔的个数共 527 个，整体尺寸约 9.5 μm × 8.5 μm，选择束流为 300 pA，使用 FIB 刻蚀加工的光子晶体部分加工时间仅约 5 min，非常的快捷方便。另外，加工的图形可以按照设计任意更改，如周期、半径及整体尺寸等，甚至可以加工出准晶和非晶等结构。

2) 制备纳米孔　利用纳米孔研究 DNA 等生物分子是一种崭新的生物技术，是在生物活性环境下对样品的空间结构、动态变化、生化特性等进行直接研究，不需要对生物样品进行化学修饰、表面吸附、标定物插入等有可能影响样品环境的前期处理，具有多方面的优越性。目前，国际上主要开展利用纳米孔技术对 DNA 分子的超快速测序。纳米孔有天然存在的生物纳米孔，也有人工的纳米孔，但是理想的生物化学或生物物理研究应采用孔径稳定、坚固耐用、物化性能良好的固体纳米孔，这样的纳米孔应该由质地坚硬的固体薄膜材料加工制作。在众多的先进材料中，氮化硅晶体薄膜是最具潜力用来加工生物物理研究用纳米孔的材料。图 19.4-18 为用 FIB 刻蚀的小孔的 TEM 照片。

3) 纳米电极的制备　另外 FIB 系统还可以用来制备纳米管线材料的微电极。目前纳米管线材料的电极制备方法除将电极做好后随机洒落的方法外，主要有电子束曝光的方法



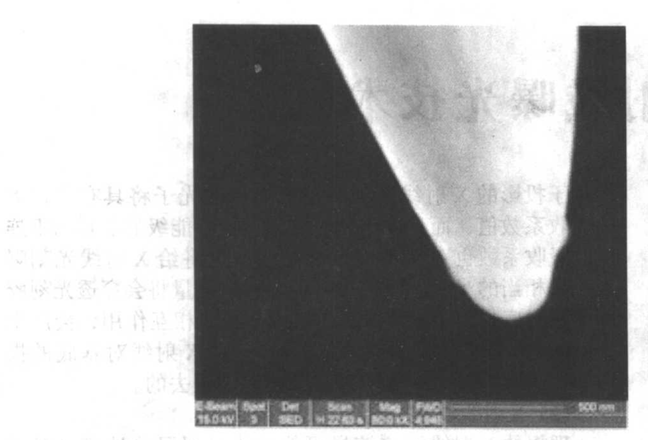



图 19.4-16 用 FIB 进行探针修复

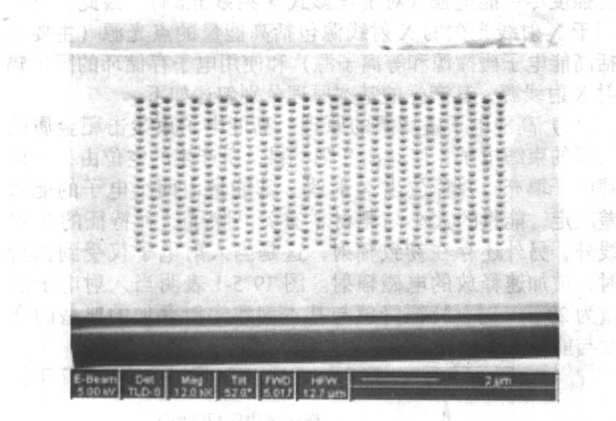


图 19.4-17 FIB 制备的空气桥式光子晶体

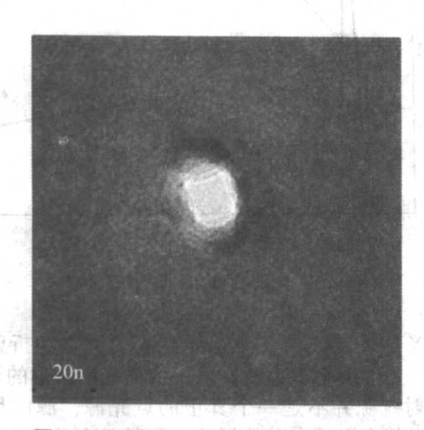


图 19.4-18 FIB 加工的小孔的 TEM 照片

和聚焦离子束双束系统直接沉积电极的方法，前一种方法的主要特点是整个过程没有污染，后一种方法的主要优点是快捷，随时找到合适的分立的单根管、线就可以随时加工电极，但不可避免的是有一定区域的 Ga 污染。图 19.4-19 所示的样品为 FIB 在纳米线上沉积的微电极。

4 总结

聚焦离子束原本是用于半导体工业中做失效分析的，至

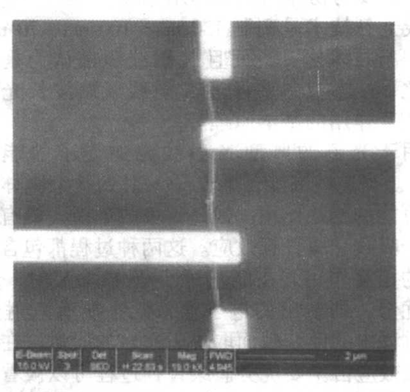


图 19.4-19 FIB 进行一维纳米材料微电子极的加工

今它也是失效分析的最主要手段，现在它的工作领域已经不再局限于失效分析，而是成为了更广泛的微加工技术领域的一个非常重要的设备。

FIB 在微电子研究、发展和制造方面提供给实验室一个类似 SEM 的工具。它将是微加工、微电子修复、光刻版修复以及独特的微结构制备方面独当一面的重要设备。由于增强刻蚀、金属沉积、碳膜沉积和类绝缘膜沉积的需求，大量的辅助沉积工艺也飞速发展。

FIB 的直写在纳米压印的方面受到限制的原因是写的速度比较慢。虽然也有人提议用 FIB 做光刻方面的工作，但由于其速度与电子束直写的速度相比太慢而没有竞争力。但是 FIB 在做一些特殊的纳米结构方面还是很有优势的。

为了可以同时获得高质量的刻蚀和高分辨率的图像，现在大力发展的通常为电子束离子束双束系统，甚至发展了单枪双束系统。

FIB 的化学气相辅助系统也需要大力发展，例如有些小组试图在 FIB 修复掩模时使用不同的气体或者气体组合，以尽量减小 Ga 离子对掩模透光率的影响，达到最好的效果。但是另一个方面，辅助气体的大量使用，由于对环境有很大的破坏作用，现在发展尽量少污染环境的化学物质成为了新的认同，所以这方面还有许多工作要做。

随着纳米科学与技术的不断发展和广泛应用，FIB 设备的技术和应用也在不断地发展。这些新工具、新技术大大方便了新型纳米材料的研制，同时也更加确立了 FIB 微加工技术在纳米科技领域的重要性。

编写：金爱子（中国科学院物理研究所）
顾长志（中国科学院物理研究所）



第 5 章　X 射线曝光技术

1　X 射线曝光原理

作为下一代曝光技术，X 射线曝光（XRL）具有波长短、焦深长、生产率高、宽容度大、曝光视场大、无邻近效应、对环境不敏感等特点，具有良好的临界尺寸控制及可扩展到刻制 70 nm 以下最小尺寸图形等优点而备受人们关注。本节主要通过介绍 X 射线与物体间相互作用原理、X 射线源、X 射线掩模、X 射线光刻系统的光刻原理这几个方面来介绍 X 射线曝光技术。

（1）X 射线与物体间相互作用原理

X 射线光刻技术是刻制 130 nm、100 nm、70 nm 最小尺寸图形的可行技术之一，而且 X 射线源被认为是最有希望的曝光源之一。本节主要评述 X 射线（短波长光子）与固体物质间相互作用的基本原理。

目前用于光刻的典型 X 射线源的光子的能量在 1～10 keV左右。当这些高能量的光子入射到某个固体上时，会发生许多可能的相互作用。但是，一般来说，最有可能的作用是光电子吸收和康普顿效应。这两种过程都包含一种光子和电子间的相互作用。在能量远小于 10 keV 时，光电子发射占主要优势，即射出的电子携带几乎所有入射光子的能量。光电过程中的俘获截面取决于靶材的质量。在更高能量时，康普顿效应占主要优势。康普顿过程可以被看作原先静止的电子和能量为 hc/λ、动量为 h/λ 的光子之间的碰撞。在这个散射过程中，入射光子能量的一部分转移给了电子。由于从固体中释放出一个电子的能量通常比入射光子的能量小2～3个数量级，而靶材中的电子可认为是近似自由电子，所以，康普顿效应的俘获截面只取决于电子密度。根据动量和能量守恒定律，有以下等式

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \lambda_c\ (1 - \cos\theta)$$

式中，λ_c 是康普顿波长；θ 是入射和最终光子动量之间的夹角。对于 1×10^{-10} m 波长的 X 射线来说，在一次康普顿散射活动中，只有一小部分能量损失。这样，高能的 X 射线将会在固体中穿过可观的距离，进入许多固体的内部。

大多数 X 射线光刻在远低于 10 keV（$\lambda >> 1 \times 10^{-10}$ m）的能量下进行的。这时，光电子吸收占主要优势。在 X 射线光刻中，人射光子的能量的主要部分，最终被碰撞离化产生的二次电子所抵消。在这种情况下，一旦最初的光电子活动产生，X 射线光刻和电子束光刻都有类似的光刻胶曝光机理。两种过程的重要不同之处在于，在 X 射线光刻时光刻胶中产生的二次电子和电子束系统产生的二次电子相比，在能量方面低一个数量级。所以，在 X 射线光刻过程中，能量传播的距离要短很多，也就是说虽然光电子和俄歇（Auger）电子对光刻胶会产生一定的影响，但是只要 X 射线的能量适中，X 射线产生的有效电子的区域会很小，不会影响所复制的图形的质量。

由于俘获截面的尺寸存在相当的限制，入射光子不是在光刻胶表面被吸收，而是穿过一定的深度，直到被完全吸收。在一般情况下可以将光刻胶看作是具有单一俘获截面的非晶体，则就会有

$$\alpha\ (\lambda)\ = \sigma\ (\lambda)\ \rho/m$$

其中，$\alpha\ (\lambda)$ 表示波长决定的吸收系数；ρ/m 是靶材的原子密度。从式中可以看出吸收系数是光子能量的函数。对于现在正使用的光刻胶来说，如果吸收系数 $\alpha\ (\lambda)$ 太大，光刻胶的曝光就会不均匀；如果太小，曝光速度就会降低。这样用于投影的 X 射线光刻的较低能量的光子将具有非常大的吸收系数值，而且由于相应的原子核心能级的能量的不连续，吸收系数也存在不连续性。所以这将给 X 射线光刻曝光带来相当的难度。又因为一部分入射能量将会穿透光刻胶而落在衬底材料上，X 射线与衬底材料的相互作用，会产生大量的光电子而破坏图形的质量。这种 X 射线对基底的损伤，在实际的 X 射线光刻过程是要考虑进去的。

（2）X 射线源

理想的 X 射线源应该尽可能地小又尽可能地亮（对于接近式 X 射线光刻），或者是均匀地覆盖在大的面积上，而且强度尽可能地强（对于投影式 X 射线光刻）。因此，真正用于 X 射线光刻的 X 射线源包括高能量的点光源（主要包括高能电子碰撞源和等离子源）和使用电子存储环的同步辐射 X 射线源，其产生的基本原理分别叙述如下。

1）高能电子碰撞源的原理　高能电子束轰击靶金属的内层的束缚电子，使其离开靶材料，所产生的空位由另一束缚电子填充，并释放出 X 射线。其能量由两个电子的能量差决定，能量的大小与靶材料有关。除了这种特征的 X 射线外，另外还存在韧致辐射，这是当入射电子仅受到偏折时，被加速释放的电磁辐射。图 19.5-1 表明当入射电子能量为 20 keV 时，特征峰值与基本韧致辐射叠加的典型的强度与能量关系曲线。

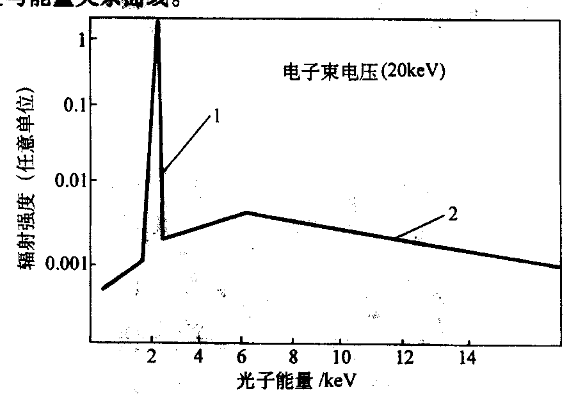


图 19.5-1　辐射强度与光子能量的关系
1—铝特征；2—韧致辐射

对于 X 射线的波长，没有很合适的反射和折射透镜可用。因此，要形成平行束就要求一个离靶足够远的源点。但实际上 X 射线源并不是一个真正的点光源，源的尺寸和发散量分别引起半影畸变和几何畸变。所以这对精确套刻提出了很高的要求。另外，为使曝光时间缩短，电子束的流量一定要大。但在靶材上大部分输入功率都转化为热量，这样就产生了使靶材料熔化而蒸发的问题。为避免源的蒸发，需要用水冷却，同时靶也要不断地旋转，使热量散出。

2）等离子体 X 射线源的原理　等离子体就是电离的气体，是由大量的自由电子和离子组成的。从总体上讲，它是电中性的。它是固、液、气以外物质存在的第四态。其中各种粒子的能量比气体还要高，它的温度是很高的。等离子体也总是发光的，它可以发出可见光、紫外光、甚至 X 射线。等离子体内各种粒子间有着不停的、复杂的相互作用，其发光机制也是相当复杂的，主要包括跃迁辐射、复合辐射、韧致辐射、回旋辐射、靶辐射等。等离子体发射 X 射线的机制是复杂，但并不是每个等离子装置都同时按前述的所有机制发射 X 射线，不同类型的等离子体装置会有不尽相同的



发射X射线机制。一般几种机制共存，但其中的某一两种可能占了优势。这样，真正能用在X射线光刻技术上并不多，主要是真空放电X射线源和激光等离子X射线源。

① 真空放电X射线源 真空放电是经常用到的产生等离子体的技术。在一个充满一定气体的真空腔中，用高压使两个电极间放电，气体分子因放电而电离，形成等离子体。如果所充气体为低元素的气体，则发生的为紫外或真空紫外光；如果所充气体为较重的元素的蒸气，则会发生硬X射线。图19.5-2为一种放电型等离子体X射线源的构造示意图。阴极和阳极相对设置，阴极中部有一孔，以让X射线射出。阳极是被流水冷却的，以避免阳极被烧蚀。除阴阳极外，还有一个触发电极，由触发电极引起阴阳极间的放电，产生阴极等离子体，其中的电子被阴阳级间的高压加速，撞击阳极表面，从而生成阳极等离子体。这种等离子体高速移向阴极，造成火花击穿。放电时，峰电流可达几十千安，从而造成高温等离子体。流过的高脉冲电流会形成环形磁场，再加上电场形成的罗伦兹力，使等离子体向内加速产生径向压缩。等离子体和阳极均会发射X射线，光谱是连续谱上叠加着线光谱。

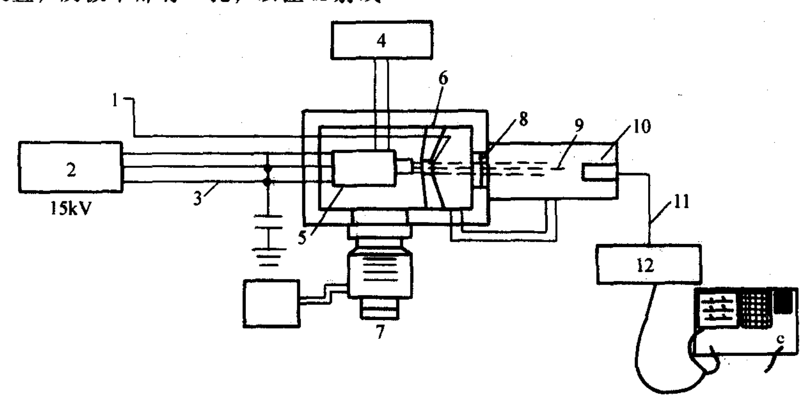


图19.5-2 一种放电型等离子体X射线源
1—高压、高频触发电路；2—高压、高频电源；3—高压电缆；4—冷却系统；5—阴极；6—阳极；
7—真空泵；8—铍窗12.5 μm；9—X射线；10—X射线探测器；11—电缆；12—偏压电路

② 激光等离子体X射线源 此种源是以高能脉冲激光作为激发源的。将高能激光打在固体靶面上，靶表面的原子就被蒸发和离解，形成稠密的等离子体，从而发射X射线。发射源有两个：一是等离子体；二是靶。等离子体可以以韧致辐射、复合辐射、跃迁辐射等多种机理发出X射线；靶也能够发出韧致辐射和特征辐射，最后的光谱是相当复杂的。已经知道，对于常规的X射线源，电能到X射线的转换率是很低的，为10^{-4}。而等离子体X射线的转换率大大提高，如激光等离子体X射线源的光到X射线的转换率可达30%～40%，但从电到光的转换效率只有百分之几，所以总的转换率约为10^{-2}。有的放电型等离子体X射线源的转换效率可达10^{-1}，比常规光源提高了1 000倍。所以这种激光等离子体X射线源在X射线光刻技术中是一种相当理想的X射线源，并已经成为X射线光刻系统中的重要组成部分。

3）同步辐射X射线光源 同步辐射发生装置是庞大而复杂的设备，主要由三大部分构成：电子加速器、电子储存环及光束线。注入器由电子发生器，给电子加速的加速器和加速后的高能电子注入存储环的输运线路构成。加速器一般又由直线加速器和同步加速器两部分构成。存储环是让具有额定能量的电子在其中作稳定回转运动并发生同步辐射的装置，呈中空圆（椭圆）饼状。电子在使其发生偏转作弧形运动的二级磁铁那发出同步辐射，此时的辐射包含了从远红外到硬X射线的所有波长，即白光。在存储环的直线节中，还安装各种插入件，局部改变电子的运动轨迹，使其发射的同步辐射与弯转磁铁发射的有不同的性能。光束线是用来截取一部分辐射，把它送至实验站，并对其进行加工以获得满足实验站对光子的能量范围、亮度及光斑大小等要求的装置。由于得到的同步辐射的特征与存储环的构造密切相关，因此，在同步辐射发生装置中，存储环占重要的地位，也往往是各项设备中投资分额最高的设备。图19.5-3是一种同步辐射发生装置的构造示意图。直线加速器和增能器放在存储环内，储存环的外围是安装各种实验装置的实验大厅，再外面则为实验室和办公室。若电子能量在2.5 GeV左右，则存储环周长约为300 m，呈圆形或椭圆形，直径在100 m左右。

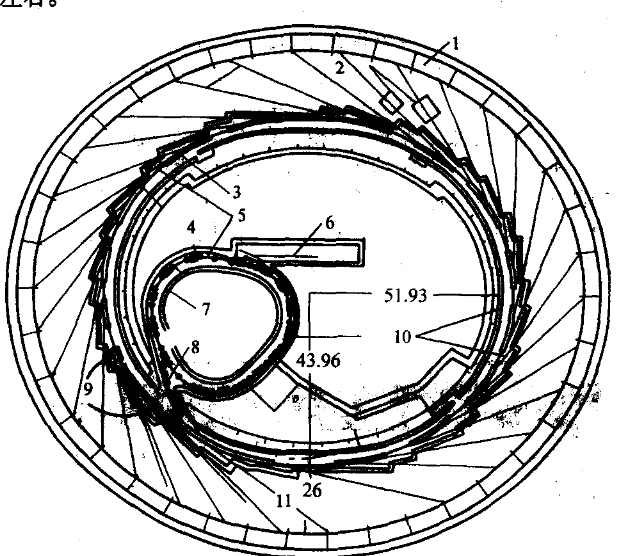


图19.5-3 同步辐射发生装置的构造示意
1—实验室和用户办公室；2—光束线、实验站；3—储存环；
4—磁聚焦结构单元；5—真空管道；6—直线加速器；7—增能器；
8—束流传输管线；9—插入件；10—屏蔽墙；11—实验大厅

通过注入器中的电子枪，采用热发射或场致发射这两种方式，大量发射出电子。然后通过直线加速器，即在电子前进的方向给以一定的加速电场，使电子在电场的作用下被加速。这种线性加速器一般可把电子加速得很高。在同步辐射源中一般可用它作为增强器的注入器，它把电子加速到数百兆电子伏特后，电子就被注入增能器（同步加速器），作进一步加速。因为运动的电子在无外场的作用时是作直线运动



的，在垂直磁场的作用下，会发生偏转，从而在垂直磁场的平面内作曲线运动。又因为二级磁铁能使电子发生偏转，同步加速器正是利用二级磁铁的这种性能，将许多二级磁铁在环形轨道上排列，使电子作环形加速运动，从而将电子加速到额定能量，再注入储存环。电子储存环是同步辐射源的核心部分。储存环的结构与同步加速器相似，也是由许多磁聚焦结构单元（一般不少于10组）环状排列而成。但由于同步加速器是用来给电子加速能量的，而储存环是为了让具有额定能量的电子作稳定回转发射同步辐射的，两者的功能不同。由于电子在回转运动中会发出同步辐射，有能量损失，为维护稳定运转，就必须补充能量。当存储环中的电子被稳定时，在存储环中的每个弯曲磁体的位置，一个强X射线束被发射。这种以接近光速环形运动的电子（旋转频率固定），发射出与运行轨道相切的电磁能。通过这种方式获得的能量非常大，所以可预计的曝光时间会大大缩短。而且一个典型的存储环光刻设备至少包含10个通道，其生产效率非常高。另外，同步加速器辐射源平行性好，对准系统相对较简单，避免了普通的旋转阳极源系统中最难解决的对准问题。辐照强度更均匀，提高了有效分辨率。所以这种X射线源也受到人们关注。

（3）X射线掩模

X射线掩模是X射线光刻系统中最重要的部分之一，也是X射线光刻工艺最困难的方面之一。下面介绍的是一种典型掩模－薄膜型掩模的结构和组成。

X射线掩模的结构如图19.5-4所示。它由作为框架的硅片、透射X射线的厚1～2 μm的载体薄片和刻有图形的厚0.5 μm左右的吸收体构成。吸收体的结构能屏蔽抗蚀剂的特定部分，使其免受X射线的辐射。由于在光学光刻中使用紫外线，所以只要有大约0.1 μm厚的金属膜层（如铬膜）做吸收体就足够了，而X射线光刻的吸收体必须由对特定波长范围的X射线辐射具有相对较高的吸收率的物质构成。高原子量的物质具有高的吸收系数，如金、钨、钽等。又因为对于X射线，还没有一种材料是高穿透性的，所以掩模的基片必须是低Z薄膜。掩模信息的传送是靠使用一个在薄膜上的、刻有图形的吸收层。考虑到在腐蚀吸收体时，会因局部应力释放而造成图形位置的偏差。所以，应选用低应力吸收层材料，如金、钨、钨化物、氮化铬、钽或者钽化物（如钽化硼、钽化锗等）（见表19.5-1）。

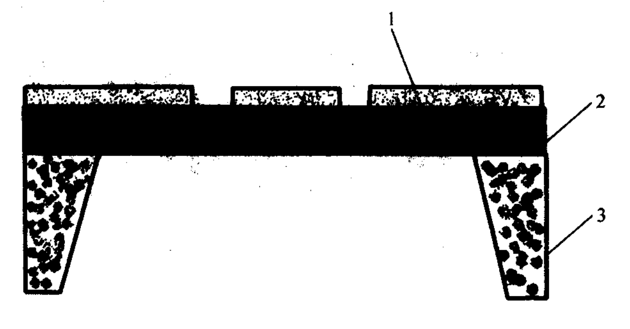


图19.5-4　X射线掩模结构的简单示意图

1—吸收体；2—膜片；3—硅片

对于载体薄片来说，吸收体结构被构建在一个合适的载体－载体薄片之上。在光学光刻中载体是大约2 mm厚的磨光玻璃或石英板。由于这种厚度的玻璃板几乎将到达的X射线辐射完全吸收，载体薄膜材料必须具备低吸收系数和厚度薄这两个条件。又由于这层薄膜是作为掩模的支撑基板使用的，所以应具有较高的杨氏模量和适度的拉伸应力。为保证较高的可见光透过率，准直光通过掩模时衰减不能太大。另外，由于掩模在曝光过程中一直受到X射线的辐射，所以要求膜片材料即使是在大剂量辐射的情况下也不会产生机械性或光学性的损伤。因此相对原子质量小的材料，如铍、碳（钻石）、硅和它们的化合物以及原子序数低的金属被选择作为薄膜材料。选择这些材料综合考虑到了机械硬度、尺寸稳定性和对X射线辐射的透明度，（见表19.5-1），其中性能最好的是SiC材料，因为相比较而言它具有较高的抗辐射性和较高的杨氏模量。

表19.5-1　膜片和吸收体的特性和适用材料

	特性	材料
膜片	X射线透过率 高杨氏模量 可见光透过率 抗SR辐射性 应力控制性	SiC、SiN、金刚石
吸收体	X射线吸收率 腐蚀加工性 低应力 抗SR辐射性 耐冲洗性	金、钨、钨化物、氮化铬、 钽或者钽化物（钽化硼、钽化锗）

一般来说，所有的薄膜掩模制造工艺都是由X射线掩模空白基板的制造开始的。在典型的空白基板制造工艺中，硅片首先被涂上一层薄膜材料。在硅薄膜上，其表面可能被掺入杂质，以便进行选择性的腐蚀，从而刻蚀出图形保护外圈。圆片的背面薄膜材料被去除后，再进行较长时间的湿法腐蚀来洗掉除图形保护外圈以外的硅片。被保留下来的部分用树脂胶将其安装到耐热玻璃体上，以增加强度和机械稳定性。当圆片空白基板完成后，然后做掩模。其典型的制作过程如下：一层薄的钽/金电镀基底沉积到已制作好的空白基板上，并在其上面涂覆一层模版胶并烘烤。薄的铬层被沉积到模版胶上后，再涂上一定量的光刻胶。顶部的胶被曝光、显影并用来将图形固定在铬层上。铬作为硬掩模用在模版光刻胶的垂直腐蚀中。铬必须做成条状，然后金被有选择性地镀到胶条之间的沟槽中。最后，光刻胶被剥离，电镀的基底也要被去掉。另一种掩模制造过程就是在掩模空白基板上覆盖一层钨，使用光刻胶做出图形，并用来刻蚀钨。只要将光刻胶剥掉就完成加工工艺。

（4）X射线光刻系统的光刻原理

按照曝光过程的具体设计，X射线光刻系统可以分为两种曝光方式。一种是将掩模和晶片置于数十微米以内的近贴间距内，以波长为1 nm左右的软X射线为光源对掩模和晶片进行1:1曝光的等倍近贴曝光方式，即接近式X射线光刻系统。另一种是以波长10 nm左右的软X射线为光源，通过多层膜反射镜的光学系统进行曝光的缩小投影曝光方式，即投影式X射线光刻系统。采用这两种曝光方式，都可以形成小于0.1 μm的图形。它们作为下一代光刻技术，无论在分辨率、焦深还是在复制精度等方面，都比普通光刻技术有较大的提高。下面分别介绍这两种光刻系统的曝光原理。

1）接近式X射线光刻系统　接近式X射线光刻技术是1972年首先由美国麻省理工学院的H. Smith提出的。接着美国、日本、等国家进行了强劲深入的研究。在该技术的一般表现形式中，利用了大功率的同步辐射源和相当简单的束线光学元件。人们设计了一种简单的接近式X射线系统（图19.5-5）。

由同步辐射激发的X射线辐射源装在真空室里，一个反射器用来收集和调整X射线源，并将它传送到一个窄光阑处；但是，不像光学系统那样，简单抛光的金属反射镜的效率是极低的。在圆片和铍窗之间存在一个充满氦气或真空的柱体，这样避免在空气中的吸收。圆片必须和掩模版进行光学对准，而且必须将X射线快门打开。在做下一次曝光

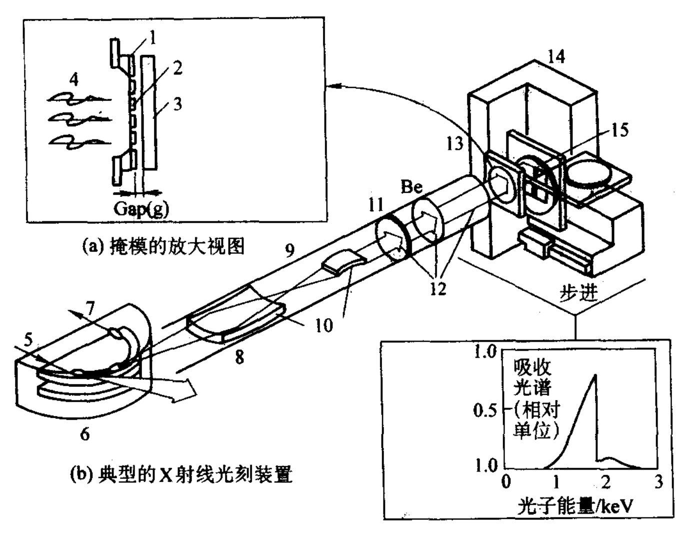


图 19.5-5　接近式 X 射线光刻系统

1—薄支撑膜；2—吸收图样；3—光刻胶；4—软 X 射线；5—电子储存环；6—弯曲磁铁辐射；7—电子；8—束线；9—超高真空；10—X 射线反射镜；11—金刚石；12—X 射线窗；13—掩模 SiN；14—步进和校准机构；15—记录介质

之前，片台在掩模下面移动一次。当所有曝光都完成以后，片夹被推出，圆片拿去显影。通常在这种系统中，要曝光的晶片离 X 射线源 20～50 cm 远，并保持掩模到片子的间距为 3～25 um，以避免两者接触引起损伤。另一种较先进的接近式 X 射线系统是利用激光等离子源。该束线使用两个反射境，一个是标准的准直镜，用以确定具有一定宽高的水平辐射带，这样可获得具有较好均匀性的水平束。另一个反射镜是一个平面偏转器，用于垂直扫描通过掩模的光束。两个铍窗用于隔离真空。该结构可以进行深刻蚀，并可获得 70 nm 的光刻图像。当然接近式 X 射线光刻系统存在许多不完善的地方，例如掩模材料问题、套刻对准问题、光刻胶的灵敏度等问题，这些技术缺陷将在后面的章节详细介绍。

2）投影式 X 射线光刻系统　正像光学光刻通过从接近/接触式光刻发展至投影光刻，从而克服光刻掩模问题一样，如果投影技术能够发展成功，这对于 X 射线光刻的工业化应用是革命性的。X 射线投影光刻技术是现有的可见－近紫外投影光刻技术向软 X 射线波段（1～30 nm）的延伸。但是由于在此波段，任何材料的折射率均接近于 1，而且吸收较大，这样使得投影光学系统必须采用反射系统，但是单层膜反射镜对于入射的软 X 射线的反射率几乎为零，无法利用其组成正入射系统。但随着超光滑表面加工技术和超薄膜制备技术的不断提高，目前人们制备的 13nm Mo/Si 多层膜反射率已接近 70%，这使人们利用多层反射镜集成软 X 射线投影光刻系统成为可能。

投影式软 X 射线光刻系统主要由激光等离子体光源（或同步辐射源）、照明光学系统、微缩投影光学系统（见图 19.5-6）、掩模及硅片精密控制台、减震系统及相应的真空室组成。投影式 X 射线光刻系统必须使用软 X 射线（λ > 10 Å），它的反射率大。这种射线有时也叫做超紫外线（EUV）。因为激光等离子源具有丰富的软 X 射线，所以投影式软 X 射线光刻系统采用激光等离子体作为光刻光源。照明光学系统收集由光源发出的软 X 射线，并以合适的光学特性照射到掩模上，其主要的光学性能包括照明区的大小、发散度、均匀性、相干度和照明方向等，这些都是由缩小投影成像系统的要求决定的。

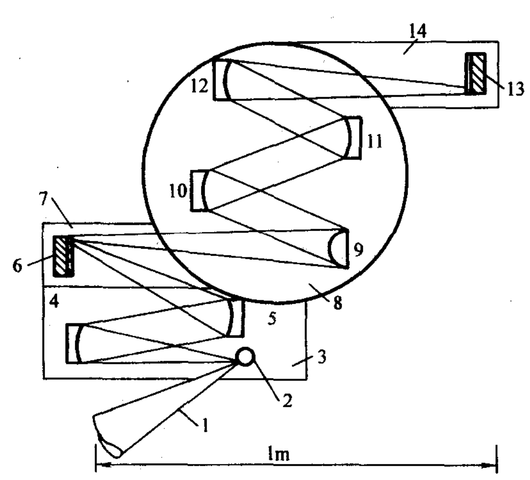


图 19.5-6　投影式光刻系统中反射系统的构造

1—激光束；2—靶；3—P_1；4—C_1；5—C_2；6—反射式掩模；7—P_2；8—P_3；9—M_1；10—M_2；11—M_3；12—M_4；13—硅片；14—P_4

多层膜反射镜组成的微缩投影光学系统是投影式软 X 射线机的核心部分，也是投影式软 X 射线光刻得以实现的前提条件。微缩投影光学系统一般是由 2～3 块非球面镜组成的。此时，像差最小区域是以光轴为中心的圆环，为获得足够的光刻范围，必须使反射式掩模和硅片作同步扫描。在结构上，微缩投影光学系统为像方远心光路，以免焦深范围内的倍率变化。为提高系统光能量效率，各多层膜系的带宽必须严格匹配。微缩投影光学系统的理论分辨率 d 和系统焦深 f_d 分别由夫琅费（Fraunhofer）公式和瑞利（Rayleigh）公式给出

$$d = k_1 \lambda / N_A \tag{19.3-1}$$

$$f_d = k_2 \lambda / N_A^2 \tag{19.3-2}$$

式中，λ 为系统的工作波长；N_A 为像方数值孔径；k_1、k_2 为与工艺有关常数，通常均为 0.5。由式（19.3-1）可知，提高系统的分辨率或减少最小线宽，可利用减少系统的工作波长和增大数值孔径的方法实现。但从式（19.3-2）可知，



减少工作波长和增大数值孔径也会使焦深变小，不利于光刻系统的调整。实用的光刻系统应使其焦深 $f_d \geq 1\ \mu m$，以便于对准和调整。在投影式软X射线光刻系统中，软X射线微缩投影系统的设计问题应特别引起关注。目前，软X射线多层膜反射率在11~14 nm波段为最高，但只接近70%，因此光学设计时应尽量减少反射镜的数目。迄今，软X射线微缩投影光学系统多采用两块非球面结构。近年来，随着多层膜反射率及光源强度的提高，开始设计三块非球面镜的光学系统，以提高微缩投影光学系统的视场。

软X射线投影光刻系统为了实现近衍射极限性能的分辨率，微缩投影光学系统RMS波像差应小于工作波长的1/14。此时分配到每个光学元件的面形精度 δ_{PV} 和 δ_{RMS} 一般由Rayleigh公式和Marechal公式分别给出

$$\delta_{PV} = \lambda/4\pi,\ \delta_{RMS} = \lambda/28n^{1/2}$$

式中，n 为光学系统的镜面数；λ 为系统工作波长。对于三块非球面镜组成的微缩投影光学系统，为在13 nm波长处达到衍射极限，每一反射面的面形精度 $\delta_{PV} < 1$ nm，$\delta_{RMS} < 0.28$ nm。光学元件表面粗糙度是影响多层膜反射率和光学系统质量的因素之一。假定表面粗糙度服从高斯分布，则表面粗糙度对反射率可用Debye－Waller因子表征

$$R = R_0 \exp\left[-\ (4\pi\delta_{RMS}\sin\varphi)^2/\lambda^2\right]$$

式中，R 与 R_0 分别为实际和理想表面的反射率；δ_{RMS} 为表面粗糙度；φ 为掠入射角；λ 为入射光波的波长。若要求表面的散射损失小于10%，则其粗糙度 δ_{RMS} 应小于 $\lambda/40$，至少要达到深亚纳米。深入研究表明，与不同空间频率对应的表面起伏变化对入射光波散射后造成的影响不同。空间频率对应于 $10^3\ mm^{-1}$ 以上的高频粗糙度，引起入射光波的广角散射，虽然影响多层膜的反射率，但不影响成像质量。而空间频率为 $1 \sim 10^3\ mm^{-1}$ 的中频波纹度引起入射光波的小角散射，对光学系统成像质量影响较为严重。又因为软X射线投影光刻系统的最后波差要达到 $\lambda/14$（0.95 nm），因此光学元件采用无应力设计，以消除装配应力引起元件的面形变形，满足系统波差的变化。在这种情况下，对于一个成功的具有0.1 μm分辨率级的微缩投影光学系统，附加要求是：在像方具有远心性，防止放大率随像平面调焦位置不同而变化；图像畸变的极限应小于0.01 μm。畸变要校正到如此高的等级，则图像中心的位移也必须加以限制。另一个重要的因素是，目前反射镜的典型反射率极限只有70%，要保持系统有较高的输出功率，就应该将反射镜的个数降至最少。同时在系统中应限制非球面镜在空间上是旋转对称的，并且是没有倾斜和偏心的非球面，以使系统易于校正。

投影X射线系统有三个重要的技术难题需要解决：①大面积的高分辨的反射镜光学系统的分辨率需保持在0.1 μm以下。②多层反射型掩模材料的易畸变和老化的问题急需解决。③大面积高反射率的多层膜反射镜的制备问题。这三个问题的研究现状将在节5.3中具体介绍。

2 LIGA技术

随着光、机、电元件日趋微型化和一体化，需要寻求一种能实现这种微型化的方法。在常规的微机械制作中，主要依赖硅微加工技术，但由于硅晶体的固有特性使其在微加工中受到很大限制。为了实现任意材料的高深宽比微结构而出现了一种新的工艺——LIGA工艺。LIGA这一词来源于德文缩写，LI（Lithographie意即X射线光刻），G（Gulvanik意即电铸成形），A（Abformung意即塑料成形），即X射线光刻，电铸成形，塑料成形等技术的完美结合。LIGA技术起源于20世纪80年代，由德国Karlsruhe原子核研究中心的W. Ehrfeld教授及其同事创造的。LIGA技术被认为是进行三维微细加工最有前途的方法。LIGA技术与传统的加工方法相比具有用材广泛，加工精度高，可加工高深宽比的任意复杂图形，并且可以重复复制、批量生产、成本低等优点。LIGA技术可用以制成自由振动及转动的或具有电动功能的微结构。因此，在医疗、农业、航空、自动化及微电子等方面均有非常广泛的应用前景。

图19.5-7所示为LIGA技术应用于微结构生产的示意

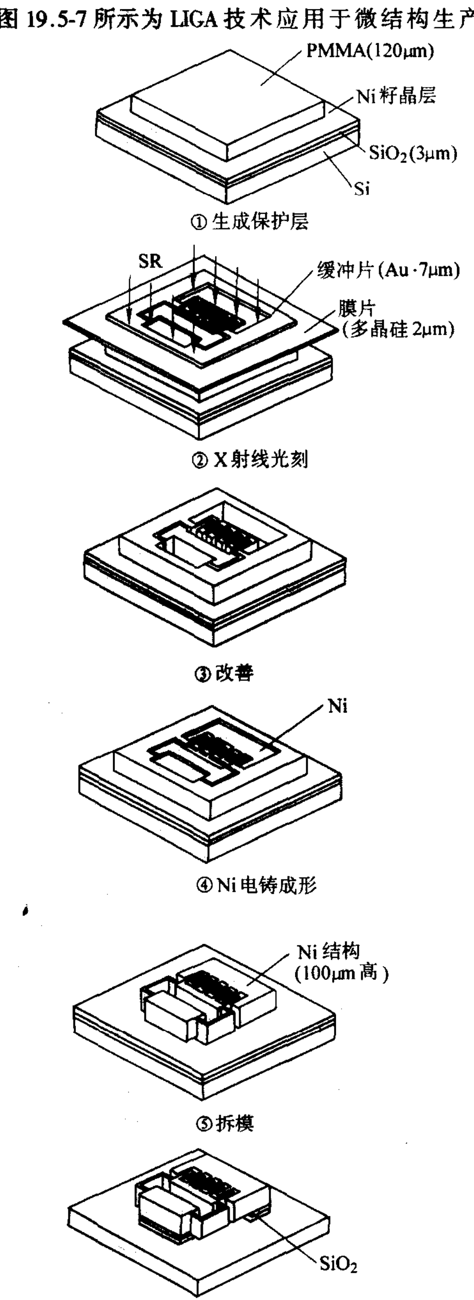


图19.5-7 LIGA加工工艺的流程

图。其基本步骤是用同步辐射进行X射线光刻、电铸成形、模塑成形。X射线光刻的第一步是将几百微米厚的塑料可塑层涂到一个金属基底上或一个带有导电覆盖层的绝缘板上作为基底。X射线敏感塑料直接被聚合或粘合到基底上。由于聚甲基丙烯酸甲酯具有高反差性能，因此被广泛用作X射线抗蚀剂。然而，由于其低灵敏度，有时一些用化学增强的对X射线灵敏的负性光刻胶也有应用。在形成微结构的过程中，一个掩模的吸收体图案在波长为0.2~0.6 nm的平行、高强度的同步辐射下转换到厚塑料层中。

聚甲基丙烯酸甲酯因为能吸收X射线辐射而使长分子



链的化学键遭到破坏而产生化学抗刻蚀力的变化，从而使这些区域可被适当的显影剂溶掉。在显影处理后，用微电镀方法由已形成的光刻胶结构形成一个互补的金属结构。金属如铜、镍、金等被沉积在不导电光刻胶的空隙中，于是金属沉积在这些区域导电的金属基底上。将这些金属模版用于塑料成形中，几乎任何复杂的塑料复制品均可以相当低的成本生产出。这些塑料结构通过电镀可以再次填充金属，也可以用作陶瓷微结构生产中的一次性模型。LIGA技术的每一步骤将在后面进行较为详细的介绍。LIGA加工工艺的第一步即X射线光刻决定了后续步骤的结构质量，是最重要的工艺步骤，此步骤对X射线掩模有极高的要求。因此，在介绍第一步骤即X射线光刻前，首先讨论最重要的掩模生产工艺。

(1) X射线光刻掩模

用于LIGA加工工艺的掩模结构与普通X射线光刻系统的掩模相似，也是由一个吸收体、载体薄膜片和掩模框架构成（如前一节所述），但也存在许多不同之处。在LIGA加工工艺中，掩模的生产包括以下工艺步骤：制造载体金属薄片；构建中间掩模的光刻胶层；为吸收体结构镀金；中间掩模复制到工艺掩模上并再次镀金。主要介绍LIGA加工工艺的掩模结构与普通X射线光刻系统的掩模的不同之处。

(2) LIGA的掩模结构

制造LIGA掩模的吸收体与普通X射线光刻系统的吸收体的材料是一致的，但是根据下列透射公式

$$T(\lambda) = e^{-d\alpha}(\lambda)$$

表明X射线辐射的吸收能力不仅与吸收系数 α 有关，而且与吸收膜层的厚度 d 有关。为了使X射线的透射降低，也就是要得到X射线光刻工艺中所需的X射线吸收的最大值，吸收体层的厚度又必须大于一定值。吸收体的厚度又取决于X射线的波长和被照射的抗蚀剂的厚度。随着X射线波长的减小，吸收体的厚度增加，光刻胶的厚度也要增加。LIGA工艺中所需的光刻胶的厚度相比普通X射线光刻要厚得多（一般要大于10 μm），而且除了用同步辐射进行构造外，现在还没有可靠的方法既保证所需的微米以下区域的精度，又能构建厚度大于10 μm的光刻胶层。因此，需先构建一个带有约3 μm厚吸收体的掩模，称作中间掩模，这也是与普通X射线光刻系统的掩模的最大不同之处。这种中间掩模是一个被旋压在一个自由悬挂的薄片上的约3～4 μm的光刻胶层，该光刻胶是通过电子束直写或光学光刻或反应离子刻蚀等方法制作而成。显影后，空隙通过电镀填充金，最后，没有被照射到的光刻胶被溶解性很强的溶剂或使用氧等离子体清除。再将X射线中间掩模（金吸收体的厚度 > 3 μm）复制成X射线工艺掩模（金吸收体的厚度 > 10 μm）的过程中，由于同步辐射具有高度平行、光波纯净的优良品质，因而在这个复制步骤中，微结构并没有出现明显的品质畸变。所以，微结构的品质主要由中间掩模的品质所决定。因而，在中间掩模上，吸收体必须具备最优边缘的性能以产生完美的生产掩模。

至于载体薄片结构与普通X射线光刻系统的载体薄片相似，这里就不多加叙述（见前一节）。只是在LIGA工艺中，一般选用薄的金属片作为载体材料，只有使用这种材料才能在一个较大的面积、不需要支撑的薄膜片上获得低的应力。在这些金属材料中铍显示出理想的透射性能，铍的透射性在较大的使用波长范围内依然相当高。由于铍具有相当高的毒性，这给处理铍层时带来一定的困难。现在人们发现金属钛可替代铍作载体层，因为钛也具有较低的吸收系数。但是钛薄片的厚度必须相当薄，不能超过几微米，这是因为钛相对于铍来讲具有较高的吸收系数。值得注意的是：在LIGA加工工艺中，这个薄的载体金属薄片延伸穿过一个刚性框架，这样可以给已电镀形成的吸收体提供必需的机械强度支撑，使得在生产和调整过程中可以很容易地对掩模进行操作。

(3) LIGA掩模的制造

LIGA的掩模的制造方法很多，在这里主要介绍一种简单的制作方法：工艺掩模通过将中间掩模的图案用同步辐射传递到光刻胶上而制作出来（见图19.5-8）。聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）作为光刻胶时，厚废为10～20 μm的PMMA通过直接聚合而被涂在掩模载体上。与旋涂成的相同厚度的光刻胶层不同，聚合体光刻胶结构可以形成对应力裂化不敏感的涂层。X射线光刻涉及吸收体的投射阴影，使用足够厚的金层就可以在光刻胶中形成精确的吸收体结构的图像。

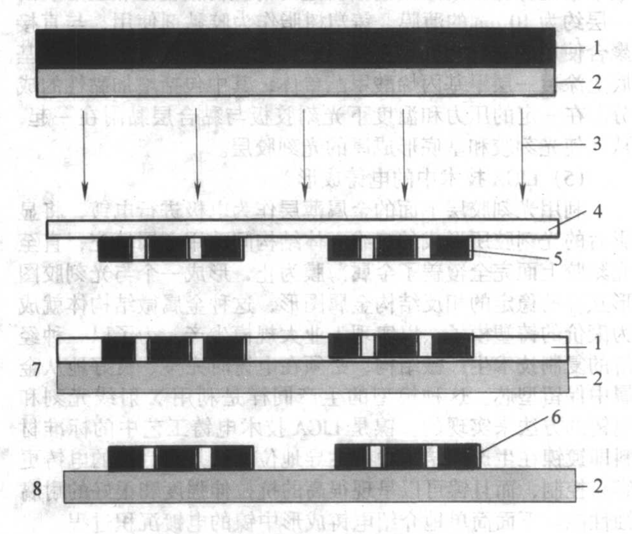


图19.5-8 工艺掩模的制作过程

1—光刻胶层；2—衬底；3—同步辐射；4—掩模；5—吸收图形；6—光刻胶图形结构；7—紫外照射；8—显影

(4) LIGA技术中的X射线光刻

X射线光刻过程表现为：由同步辐射，通过掩模辐照金属基板上的光刻胶，利用同步辐射X射线的前述独特性能将掩模上的图案传递到光刻胶层上，这种光刻胶层可厚达几毫米。最后利用适当显影液，溶去被照射部分，保留未受照射区的原分子链结构，从而形成光刻胶的微结构。显影液必须不能侵蚀未被照射区，不引起膨胀，否则它会引起光刻胶微结构变形或边缘不光滑，从而影响这种高深宽比结构的精确度。适用于PMMA光刻显影液的有：乙二醇单丁基醚、单乙醇胺等溶液。另一个值得注意的地方是LIGA技术中的X射线光刻胶层非常厚，可达到10 mm。这种厚度远远大于用于微电子学的光刻胶厚度（1 μm），所以这种厚光刻胶层的制作方法是相当独特的，在这里作简要说明。在电子束直写过程和普通X射线光刻过程中，光刻胶的厚度不会超过1 μm。因为光刻胶通常都可形成聚合体，也可以在溶剂中溶解，所以采用旋涂的方法，光刻胶的溶解速度会加快。溶剂蒸发后，固体光刻胶层就可保留下来。基底旋转的速度越快，光刻胶的厚度就越小，使用旋涂的方法，均匀、一致的光刻胶层的厚度一般不会超过1 μm。但是这种旋涂的方法用于制作厚度为几百微米甚至几毫米光刻胶层是不适合的。这是因为旋涂形成的光刻胶层是一种松散的聚合体，而且光刻胶越厚，聚合体间的内应力就越强，这样在显影过程中，会导致显影剂对光刻胶层产生不一致的穿透力，从而导致光刻胶层的崩裂以及应力渗透。

这样在LIGA工艺中，旋涂法制备厚光刻胶层是不合适的，现行的方法一般是将聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）直接被聚合或被粘贴到基底金属板上。在直接聚合情况下使用一种低黏性的甲基丙烯酸甲酯构成的黏性铸塑树脂作为原料，

同时将一种固体成分溶入其中。加入聚合诱导剂（H_2O_2）后，在升温或在室温条件下加入引发剂（一般为苯胺），这样甲基丙烯酸甲酯聚合成聚甲基丙烯酸甲酯板。聚合后聚合体要经过一个退火过程来消除应力。又因为聚甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸甲酯相互混合时不会发生二次聚合反应，而且添加的固体成分不参加聚合反应，因此在一般条件下会产生一个相对分子质量为双峰分布的曲线。

在生成这种聚甲基丙烯酸甲酯板后，人们在生产厚光刻胶层时一般使用两种方法。一种是将聚甲基丙烯酸甲酯板通过压力黏附在黏膜层上，从而形成厚的光刻胶层。在这种方法中，这种黏膜层是由前面所述的铸塑树脂在基底上形成的一层约为 10 μm 的薄膜。铸塑树脂作为胶黏剂使用，与直接聚合使用的材料相同，在室温易固化。另一种方法就是在基底上涂覆一层甲基丙烯酸甲酯单体，其中包括增加黏性的成分。在一定的压力和温度下光刻胶板与黏合层黏附在一起，从而使光刻胶和基底形成厚的光刻胶层。

(5) LIGA 技术中的电铸成形

利用光刻胶层下面的金属薄层作为电极进行电镀，将显影后的光刻胶所形成的三维立体结构间隙用金属填充，直至光刻胶上面完全覆盖了金属薄膜为止，形成一个与光刻胶图形互补的稳定的相反结构金属图形，这种金属微结构体就成为廉价的铸塑模子，以实现工业大规模生产。为了以一种经济的复制技术生产微结构，必须在电铸时完整、良好地从金属中保留型芯。这种模型的生产同样是利用 X 射线光刻和电铸的方法来实现的。镍是 LIGA 技术电铸工艺中的标准材料即镀镍在生产微结构中占主导地位。这是因为镍的电铸更容易控制，而且镍可以呈现很高的抗拉伸强度和很好的耐腐蚀性能。下面简单地介绍电铸成形中镍的电镀沉积过程。

电镀过程中，标准电解液是氨基磺酸镍镀液，这种镀液的镍含量较高，并含有一定浓度的起缓冲作用的硼酸和一种阴离子活性润湿剂，其 pH 值、电解时的工作温度以及电流密度都有一定的要求。这些试验参数见表 19.5-2。

表 19.5-2 LIGA 工艺中电镀时的实验参数

参数	数值
氨基磺酸镍镀液中的镍含量/$g \cdot L^{-1}$	75 ~ 90
氨基磺酸镍镀液中的硼酸缓冲剂的浓度/$g \cdot L^{-1}$	40
氨基磺酸镍镀液中的阴离子活性润湿剂的浓度/$g \cdot L^{-1}$	4
氨基磺酸镍镀液的 pH 值	3.6 ~ 4
电解槽的工作温度/℃	50 ~ 60
电镀时的电流密度/$A \cdot dm^{-3}$	1 ~ 10

电镀是在 X 射线光刻构造好的基底上进行的，基底被一种厚度约为 40 nm 的氧化钛黏接层所覆盖的。这种氧化钛是由钛与 H_2O_2 溶液发生氧化还原反应而生成的，这种钛氧化层既提供了金属电镀沉积时所需的起始电镀的催化能力，又满足了形成良好微结构所需的黏接力。在电镀过程中，为了使横截面大小不同的结构以相同的速度被填充，也就是为了形成均匀的场分布进而使细微的金属沉积具有高的均匀性，电解液要选择较高的镍含量（75 ~ 90 g/L），并将电解质材料孔放置在基底前面。

电解液中必须要包含阴离子活性润湿剂，这是因为阴离子活性润湿剂更容易使电解液穿透聚甲基丙烯酸甲酯光刻胶（PMMA）深处的狭窄通道，从而使金属基底上的电镀可以更均匀地开始。在 LIGA 工艺中必须使用较高浓度的阴离子活性润湿剂，而使光刻胶 PMMA 与电解液之间的接触角显著降低，从而排空微结构基底中的空气，这样电解液在光刻胶结构中的穿透力会进一步提高。

电镀沉积时的电流密度不应太高，一般应在 1 ~ 10 A/dm³ 范围内，因为电流密度是使微结构内部产生应力（包括压应力和张应力）的重要原因。电流密度过大，会使微结构内部应力增加，从而使微结构从基底上剥离时发生弯曲现象，甚至使它们在电镀时从基底上脱落。

(6) LIGA 技术中的塑料成形

生产由聚甲基丙烯酸甲酯制成的初级结构和应用电镀沉积形成金属微结构的工艺很麻烦而且是非常昂贵的工序，在大批复制生产中，出于经济上的考虑应尽量避免。而 LIGA 工艺由于可以通过塑料成形中的塑料注射成形、反应注射成形或热模压印等方法大批量地生产塑料铸模，因此特别引起人们的注意。塑料成形的一般方法就是通过金属注塑的小孔，将树脂注入到金属模具的腔体内，待树脂硬化后，脱去模具就可以得到一个塑模微型结构。然后这种塑铸完成的塑模微型结构上，再电铸所需产品的结构，清除胶和注塑板，就可以得到三维立体金属结构器件。但是在制作不同结构的器件时所需的塑料成形工艺是不同的，后面的章节将对 LIGA 技术中的塑料成形中的反应注射成形、塑料注射成形、热模压印这三种方法进行简单介绍，在这里不多加叙述。

3 X 射线光刻关键技术的研究现状

虽然 X 射线曝光作为下一代曝光技术具有诱人的前景，而且近年来人们一直致力于 X 射线光刻技术和工艺的研究，使之成为更有竞争力的下一代曝光设备，但是 X 射线光刻的许多关键技术还有待于进一步完善。本节主要从 X 射线光刻关键技术，例如光源、曝光方式、掩模、光刻胶、光刻机系统、光刻工艺等方面在微纳米加工的实际应用中所存在的缺陷作简要介绍。

(1) X 射线源

应用于 X 射线曝光的光源分为两种：同步辐射 X 射线光源和 X 射线点光源。同步辐射光源是现在最理想、技术最成熟的 X 射线光源。如英国牛津仪器公司研制的超导小型储存环的安全运行记录已超过 8 年；许多公司例如 SORTEC 公司和 HELIOS 公司都已制成 500 mA、光束寿命达 25 h 的光刻光源。在采用超导磁铁的加速、存储环实现小型化后，更有利于被工业化生产广泛应用。而且同步辐射 X 射线光刻的生产效率非常高，像场的曝光时间仅为几秒。考虑到套刻对准时间，每台光刻机对于一个 200 mm 硅片的曝光每小时可以超过 30 片。而且一台同步辐射 X 射线装置可以同时安置近 20 台 X 射线光刻机。所以总的来说，目前小型存储环的各种性能已经达到实用的水平。但是其最致命的问题是如果存储环出了故障，所有光刻机都将不能工作，而且存储环每年需要一定的维修时间，这也限制了同步辐射 X 射线光源的实际应用。点光源包括激光等离子体源和高密度等离子体源等。这些高功率密度的 X 射线点光源因为其辐射的射线波长在 1 nm 左右，而且靶材的能量转化率高，所以现在备受重视。但是 X 射线点光源的问题在于等离子体轰击靶材产生的残渣颗粒污染和 X 射线输出功率较低。目前各国都在开展 X 射线点光源的研制，预计几年内就能够满足实际光刻的需要。

(2) X 射线曝光方式

X 射线曝光有其独特的优点，那就是无散射吸收，至少对于 500 ~ 30 nm 线条区域是这样的。其具体表现为掩模上的光学缺陷在基底上是不会出现的，可对很厚的光刻胶曝光，能够得到一般光刻方法得不到的孤立图形，分辨率高，图形坚挺，损伤率低和高产出等优点。又由于 X 射线曝光系统较为简单，不需要昂贵的透镜，因此就不会出现透镜像差、形变、散热、装配等在光学光刻技术中所不能避免的问题。

(3) X 射线掩模



X 射线掩模一直是 X 射线光刻技术的关键问题。掩模是由掩模衬底薄膜（2 μm 厚）、薄膜上面的图形吸收层（0.5 μm厚的高 Z 材料）和掩模框构成的。经过 20 多年的工艺研究，X 射线掩模技术有了较大的进展。但是因为生产掩模的难度太大及生产过程中掩模的变形等问题，其距离实用化还存在一定的距离。

人们发现目前最理想的 X 射线掩模衬底材料是碳化硅，其性能远远超过氮化硅膜、掺硼硅膜、金刚石膜等材料。碳化硅掩模衬底材料即使遭受 1 000 kJ/cm² 的 X 射线辐射（相当于曝光 4 万次），其定位精度仍优于 5 nm。但辐射仍会对碳化硅造成的一定的损伤，从而导致孔洞辐射失真。

图形吸收层材料的研究情况还不理想，主要是因为图形吸收层材料要求对光刻胶有高选择性、内应力低、抗半导体清洗中所使用的各种强酸、高电导性和高图形定位精度等。目前用来制作图形吸收层材料有金、钨、钨化物、氮化铬、钽或者钽化物（如钽化硼、钽化锗等）。这些图形吸收层材料仍存在较大的局限性。如制作金吸收体图形，需用电镀工艺，其工艺虽然简单，但是金工艺在半导体制造中会成为污染源，从而对器件性能影响大。在 X 射线掩模的制作工艺上也存在许多问题。如目前主要采用的两种工艺：一种是先以晶片加工来形成吸收体的图案，再进行背面腐蚀，最后将其固定在框架上。另一种是先进行背面腐蚀，之后再形成膜的状态下对吸收体进行加工。前一种工艺的缺陷在于进行背面腐蚀后会因为膜的局部应力的缓解造成图形位置偏差。后一种工艺的缺陷在于在膜片状态下不易进行图形的曝光和腐蚀加工等问题。

图形畸变在掩模中是严重的问题。除了与掩模的电子束直接有关的位置错误外，严重的畸变有可能来自于系统中的掩模夹紧不均匀。引起畸变原因也可能是应力变化和掩模材料不同的热膨胀。由于掩模上各种不同层的增加，掩模空白基板上的应力可能改变。在曝光和形成图形以后，掩模可能松弛，返回原来状况。而现在还未研制出与之相匹配的线胀系数材料。

X 射线掩模还存在其他的一些难题。例如玻璃支撑框架有时会变形，需要一个高强度的材料来避免这个问题；图形吸收层很厚（比光刻掩模厚一个数量级），很难制备；当线条很细时，过小的掩模与基底间隙造成生长中的不方便，而且这些小特征尺寸的掩模的畸变和老化程度非常严重；当 X 射线需要 1:1 的掩模时，这会给掩模的制备、检查及修补造成一定的困难，同时对校准有严格的要求等。

（4）X 射线光刻胶

在光刻胶产生图像过程中，X 射线与光学光刻相比，是非常不同的。在光学光刻过程中，能很好地确定吸收的光子能量。光子能量可由下式给出

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

相反在 X 射线辐射下会产生宽能量范围的高密度二次电子。所以必须设计特殊的光刻胶来产生所希望的优先反应，而避免由于曝光产生的单次化学反应。同时，衬底的损伤（高能束流穿透光刻胶进入衬底）也要求设计特殊的光刻胶来将衬底的损伤度降低。衡量光刻胶的重要标准是其对曝光类型和能量的对比度和灵敏度以及对等离子刻蚀损伤的抵抗能力。因为 X 射线光刻胶吸收的是电子的内部能量（光电子和俄歇电子），为了提高其对 X 射线吸收率，需使用化学增强光刻胶，这种胶对 X 射线有很高的敏感性。

X 射线曝光能产生较高的空间图像质量，容易得到较高的高宽比的陡直图形，胶的力学特性不为成像所限制，不需要表面成像层，也不需要底层抗反射层或图像增强处理措施。所有的电子束光刻胶都可以与 X 射线光刻胶混用。一部分具有高分辨性的光学光刻胶（如深紫外光刻胶）也可以用作 X 射线光刻胶。总的来说，100 nm 的 X 射线光刻胶技术已经成熟。但是 X 射线光刻技术作为下一代光刻技术，其分辨率必须扩展至 70 nm 以下。因为上述的电子束光刻胶和深紫外光刻胶远未达到灵敏度小于 20 mJ/cm²，分辨率小于0.1 μm，抗刻蚀能力大于 0.5 μm 的要求，所以这些低灵敏度、低分辨率的光刻胶是在 70 nm 以下这个范围获得高质量图形的障碍之一。目前，专门用于 X 射线光刻的高灵敏度、高分辨率的光刻胶正处于研究之中，技术还不成熟，从而也就影响了 X 射线光刻技术的应用。

（5）X 射线光刻系统

按照 X 射线光源的类型划分，X 射线光刻系统可分为同步辐射光源的 X 射线光刻系统和点光源的 X 射线光刻系统。这两种光刻系统具有各自的优点，但各自也存在一些技术问题。

同步辐射光源的 X 射线光刻系统运行较稳定，并且不会像等离子体点光源会产生对光学元件有害的碎片，可以制造较好的图形反差、较陡直的光刻图形。但是同步辐射光源的 X 射线光刻系统也存在许多问题。例如，①同步辐射的 X 射线光源能自然产生大面积束流并具有小的发散性，但它的波长范围较大且不是很均匀。任何一种源都能明显地从 X 射线透镜得益，从而致使曝光结果不理想。②一般在 X 射线光刻操作过程中，为了达到图形微细化和各层间的重合高精密，要求校准器必须具备最小线宽的分辨率和最小线宽的 1/4 以下的重合精度，这对校准技术提出了相当高的要求。而在同步辐射环上连接数个校准器（10 ~ 20），更为校准定位体系提出了更大的难度。③如果同步辐射光源的 X 射线光刻机被工业大规模生产所接受，就必须提高生产率，也就必须使曝光工序高速化。但是在实际生产中，当高速移动基片，掩模片有时会变形而影响产品质量。同时光刻机系统中的校准器的析像度、调整精度也很难达到工业化生产的要求。

点光源的 X 射线光刻系统根据光刻原理可分为接近式光刻系统和投影式光刻系统，这两种系统也是目前研究最多的 X 射线光刻系统。它们都具有一些技术优势，现在也非常接近工业化需要，但是也存在一些技术困难。以下具体介绍这两种 X 射线光刻系统的优势以及所面临的技术困难。

为了满足工业化的需要，接近式光刻系统是较早研究的一种装置。它改善了 X 射线光刻在实际应用中的一些技术问题的同时，也具有光学光刻所不具备的一些优势。对于 X 射线，构建任何类型的镜片都是很困难的，因为任意波长的 X 射线都可以透过镜片。这样为了提高分辨率而过滤不同波长的 X 射线的方法显得相当困难，特别是随着 X 射线波长的减少，这个困难将会加大。但是在接近式光刻系统中利用一个反射装置较好地解决了上述问题。这种接近式光刻系统另一个有吸引力的特点，是在大量制造方面的应用潜力，而且设备制造成本较同步辐射光源的 X 射线光刻系统要低。现在已经研制出简单的接近式 X 射线光刻机，并能完成一些简单的光刻工作。但是这种接近式光刻系统只能完成一些对精度要求不高的器件光刻加工，当加工精度要求进一步提高时，这种接近式光刻系统就存在许多问题急待解决。这些问题具体体现在以下几点。

① 薄膜型掩模存在许多技术上的缺陷（如上所述），所以生产掩模的难度太大以及生产和实验过程中掩模会变形，从而致使接近式光刻系统的光刻精度无法进一步提高。

② 点光源的功率较低。因为无法获得高质量 X 射线束，从而无法实现高分辨率吸收图形的制作，也就无法满足高精度光刻生产的要求。

③ 套刻对准精度问题需进一步解决。也就是说工作台的重复定位误差、对准光学系统畸变误差、工艺误差、信号



检测处理误差、环境温度变化、震动等因素对接近式光刻系统影响未能很好地解决。

④ 传输光束光学元件的性能无法满足高分辨光刻的需要。光学元件还无法改善曝光场中辐射剂量的均匀性以及实际对曝光量更好地控制。

这些受关注的问题将接近式X射线光刻系统从作为下一代光刻系统的一个领先竞争者，降成了第二等级中的一员。

投影式X射线光刻系统是目前研究最多也是被认为最有可能成为下一代集成电路的生产设备。近年来，软X射线投影光刻的关键技术及系统的研究取得了重大进展。它具有其他X射线光刻系统所不具备的优势：投影式X射线光刻系统使用的是软X射线（$\lambda > 50 \times 10^{-10}$ m），它的反射率大，所以投影式X射线光刻系统的掩模采用反射方式，而不是采用透镜表面制造。反射式掩模技术解决了接近式X射线光刻系统的掩模所存在的绝大部分问题。到目前为止，人们普遍认为接近式X射线光刻系统很难用来制备应用于大规模集成电路生产中的线宽小于0.1 μm的、无应力畸变的透射式掩模。接近式X射线光刻系统所能生产极限特征尺寸为0.15 μm，而利用投影式X射线光刻系统可以得到小于0.1 μm的最小刻线宽度，并可获得±1 μm的焦深，这种焦深对于大规模生产也是必须的。

但是如果投影式X射线光刻系统最终被工业化生产所接受，那么它还有许多技术问题需要注意和解决。目前投影式X射线光刻系统的关键技术可归为以下几项。

① 多层膜反射镜的性能缺陷　多层膜反射镜是投影式X射线光刻系统得以实现的重要前提。反射系统一般需要多个反射镜。而反射镜是由多层反射层组成的，要求有很高的反射率，这样才能在通过反射系统的多个反射镜得到较强的光强。也就是说，为了提高系统光的传输效率，在制备多层膜的过程中，应尽量提高多层膜的反射率。但是目前最先进的多层膜的反射率也只能达到70%。这样经过反射系统的多次反射，到了基底的光强只有原来光强的极少部分。在这种情况下，就无法提高曝光的分辨率。所以，就必须改善多层膜反射镜的反射效率。此外，为了有效地传输X射线，多层膜之间要达到精确匹配，以便使不同的多层膜的反射峰尽量重合。制备多层膜时，各膜层间会形成一定的应力，这种应力会导致镜面面型改变，所以应尽量消除膜层内的应力。同时，因为不同的入射角要求多层膜的膜厚不同，这样要在曲面基片不同位置处具有不同膜厚。因此，为了完全满足工业生产的需要，就必须解决多层膜的高反射率、应力、膜的厚度与入射角的精确匹配以及多层膜的稳定性问题。经过对多层膜反射镜的系统研究，这些缺陷虽然有所改善，但还未达到实际生产所需的技术指标。

② 投影式X射线光刻系统光学元件的性能缺陷　投影式X射线光刻系统光学元件不仅要有较低的表面粗糙度，而且要有较高的面形精度。对于生产线宽低于0.1 μm的集成电路系统，投影反射镜的波差的方均根要低于1 nm，表面粗糙度也应小于0.2 nm，但是以目前的光学制造技术还无法达到这样的精度要求。

③ 反射式掩模的性能缺陷　制造反射式掩模的工艺方法主要是通过在平面反射镜上面添加重金属吸收体。但是在现有X射线的波长范围内，理论上反射式掩模的反射部分的反射率就很低，实际上的反射率就更低，这样X射线的波长透射比也会很低，从而失去了曝光透射深度深的优点。反射式掩模同时要考虑掩模的缺陷、掩模缺陷的修复以及降低多层膜的损伤。研究表明，目前已有多种方法成功地解决了大面积无缺陷掩模的制备。光刻过程中，生成的吸收体的针眼和针点缺陷可以用离子束诱导沉积来修补，但是下面的多层体组成的反射透镜损伤还没有办法修补。这是一个急待解决的问题。

④ 光刻胶性能缺陷　虽然几乎所有的电子束光刻胶都可以与X射线光刻胶混用，而且一部分具有高分辨性的光学光刻胶也可以用作X射线光刻胶，但是这些光刻胶只适用于100 nm以上的光刻而无法用于70 nm以下的光刻操作。这些低灵敏度、低分辨率的光刻胶是在70 nm以下获得高质量图形的障碍之一，而目前专门用于X射线光刻的高灵敏度、高分辨率的光刻胶正处于研究之中，技术还不成熟，是很困难的一项课题。

可以从上述这些投影式X射线光刻技术上的缺陷看出，投影式X射线光刻技术目前仍有许多关键性的技术问题需要解决，尤其是深亚纳米级的镜面加工技术和多层膜技术。但是技术路线、解决问题的途径和方法已经清楚、明确，我们认为投影式X射线光刻技术仍是批量生产特征线宽低于100 nm的集成电路制造技术的竞争领先者。

(6) X射线光刻工艺

尽管X射线光刻技术的支撑系统还存在一些缺陷，但是和其他光刻工艺相比，X射线光刻工艺具有许多优点，主要表现在以下几方面。

① X射线光刻技术具有极高的分辨率，可达到70 nm。例如在光学光刻中，线距图形的分辨率就较差，而针孔图形的分辨率则更差，采用X射线在10～30 μm的贴近间距进行曝光，在0.15 μm针孔图形的光强度上显示出非常陡的曲线。曝光容限差（0.15 μm±10%的曝光量范围中）达20%以上，即采用X射线曝光提高了针孔图形的分辨率。

② 在光学光刻过程中，焦深不足的问题，伴随着光源的短波化、高NA化越来越明显。而采用X射线曝光，容易制成0.15 μm以下水平的图形，具有较大的复制容限。同时X射线光刻工艺中的焦深控制容易。光学光刻系统的镜头视场弯曲、散光、光晕、光吸收、工艺加工中的图形台阶、光刻胶的厚度不均匀、硅片加工的不平整度等因素都会使焦深控制越来越困难，以至于光学光刻的工艺宽容度随着分辨率的提高变得越来越小。相反，X射线光刻由于不需要昂贵、精密的透镜，不存在透镜的像差、形变、散热、装配等问题，对于0.13 μm的光刻分辨率，其焦深可达7 μm。

③ 由于X射线可以很容易透过环境中的尘埃，因此X射线工艺对尘埃不敏感，其曝光质量与成品率较光学光刻的曝光质量与成品率要高。而且X射线曝光的视场远远大于光学光刻，可达到50 mm×50 mm以上。

④ 对于光学光刻，伴随着微细化的发展，由图形的疏密度和拐角处易弯成圆角等邻近效应产生的不利影响，越来越突出，所以有必要对复杂的临近效应进行修正。通过以130 nm水平的X射线曝光进行的图形疏密依赖性实验，证明孤立图形与线距图形的光强度分布是一致的，也证实了在图形的线宽方面不存在疏密依赖性。X射线曝光即使对较强的临近效应，也没必要进行复杂的修正。

⑤ 对于光学光刻，在向短波段化发展的同时，由衬底反射产生的影响（由多重干涉引起图形尺寸的变化和衬底台阶高差造成的反射使图形缺损等）也增大了。而采用X射线时，抗蚀剂的吸收仅为百分之几，不存在图形曲线的膜厚依赖性。在抗蚀剂厚度为4～8 μm的复制图形上，图形侧面是垂直的。由衬底产生的影响主要由二次电子产生的，在采用硅系列或铝制系列衬底后，其影响可以忽略不计。

⑥ X射线光刻技术比光学光刻的应用更广泛。例如X射线曝光可以广泛应用到纳米器件和微机械的研究。前者是利用X射线的细线条，后者是利用X射线对厚胶的穿透力。

(7) 小结

X射线光刻（XRL）是下一代光刻技术的一个领先竞争



者。目前在普通光刻机技术中存在的许多问题，在引入 X 射线光刻后都可迎刃而解。但是 X 射线光刻系统仍存在许多技术问题，例如功率强大的 X 射线点光源、成熟的掩模技术、精确的对准套刻技术、高反射率的反射装置等有待于进一步解决。而且光学光刻的极限分辨率不断提高，现在 248 nm的移相光学光刻技术应用到 0.18 μm 生产已成为定局；同时由于光学光刻技术的成熟性和强大的工业基础，光学光刻也有可能在 0.1 μm 技术水平上获得成功。这也是 X 射线光刻技术未获得广泛应用的原因之一。但是 X 射线仍然是微纳米加工技术中不可忽视的技术之一，也是下一代光刻技术的领先竞争者。而它的实际应用将取决于光学光刻的发展程度，以及自身的各种支撑系统的建立和完善。

4　X 射线曝光的横向尺寸和深度极限

X 射线曝光技术是刻制 130 nm、100 nm、70 nm 最小尺寸图形的可行性方案之一。其他候选技术还有 193 nm ArF 准分子激光光刻、电子束投影、电子束直写、极紫外（EUV）及离子束投影光刻等。然而，在各种技术中，由于 XRL 具有波长短、良好的临界尺寸控制及可扩展到刻制 70 nm 以下最小尺寸图形等优点而备受人们关注。X 射线曝光（XRL）广泛应用到微电子器件、纳米器件以及微机械的生产。前两者是利用 X 射线的细线条，后者是利用 X 射线对厚胶的穿透力。本节只介绍 X 射线曝光在微电子器件和纳米器件加工中的横向尺寸和极限深度。

在 X 射线曝光中，曝光图形的横向尺寸极限、深度极限、临界尺寸控制、重叠精度等是衡量 X 射线曝光性能的重要参数，其横向尺寸和深度极限值的大小尤为重要。可以利用结合 X 射线的光学原理和实际的光学结构来计算复制图形的横向尺寸极限。

如在一个简单的 X 射线光刻结构设计中，掩模和晶片相距很近，设为 g。在第一级近似下，分辨率，或者更精确地说是最小的可复制线宽 Lw，是由在有限的波长 λ 和间隙 g 下，衍射导致的图像模糊决定的。最小线宽随波长和间隙的一般定标率能用与晶片相距 g，周期为 d 的吸收光栅组成的简单掩模来理解。当波长远小于 d 时，光栅将在角度 $\pm\lambda/d$ 处产生第一级（±1）衍射。掩模和晶片的间距 g 将引起图像的横向扩展，其扩展量为 $\Delta d\approx2\lambda g/d$。当扩展 Δd 被限制为 d 的某个分数时，$\Delta d=\varepsilon d$，则 $\varepsilon d^2=2g\lambda$。如果取最小线宽为 $Lw=d/2$，则可以得到普遍的定标关系

$$Lw=\alpha\ (g\lambda)^{1/2}$$

式中，$\alpha=(2\varepsilon)^{-1/2}$，它是一个约等于 1 的依赖过程的参量。为了精确地确定比例常数 α，必须全面分析有关的问题，必须充分考虑衍射效应，有限的谱带宽度，有限的掩模图形厚度，由有限的光源尺寸导致的图像的几何弥散，以及在记录材料内的图像扩展（这种图像的扩展是由于作为能量吸收过程中的一部分的光电子和俄歇电子的射程造成的）等问题。世界上已经有许多科研组详细分析过这个问题。

精确的衍射计算显示了在有限的光谱带宽下，由锐边也引起干涉效应。由于衍射所造成的高空间频率的波动，大小约为特征尺寸的三分之一的少量的几何弥散（有限的光源尺寸导致的空间相干性现象）被发现是有利于平滑的。人们在进行二维图形的计算和过程控制的实验基础上，再结合电子射程和最佳化光刻胶的处理，α 的有效值是可以低于 1 的。

根据公式 $Lw=\alpha\ (g\lambda)^{1/2}$。当 α 值变小或平均波长 λ 及掩模与镜片的间距 g 值减小时，最小的横向尺寸（或最小线宽）也将变小，即最小线宽在 70 nm 以上的图形在理论上是可以被复制的。这时光电子和俄歇（Auger）电子虽然是限制 X 射线曝光线条宽度的因素，然而实验和理论研究表明，由此产生的有效电子的区域很小，目前还不是一个限制最小线宽的决定性因素。如果将 X 射线波长进一步变小（$\lambda\leqslant$ 0.5nm），X 射线的光电子和二次电子射程会引起的弥散效应，从而破坏图形的质量。因此复制最小线宽在 50 ~ 70 nm 间的图形还存在相当的难度，而且波长的选择范围具有一定的限制，这是因为波长的选择基于一个原则：吸收体在其厚度内要吸收 90% 的 X 射线，而支撑体要透过 50% 的 X 射线。吸收体的厚度要适合于加工，而支撑体要有足够的厚度使掩模不变形。这样依照目前的掩模研究水平，通常所用的 X 射线的波长为 0.6 ~ 30 nm（其中 1 ~ 30 nm 成为软 X 射线）。

关于 X 射线光刻的理论计算表明，复制最小线宽为 70 nm及以上的图形是完全可行的。但是 X 射线光刻的支撑系统并不完善，这使得 X 射线光刻的理论计算很难付诸实践，并严重制约着 X 射线曝光技术在工业生产中的实际应用。这些支撑系统的缺陷（其具体内容在第 3 节已介绍）严重制约着 X 射线光刻的应用。但是经过几十年的发展，这些缺陷已逐渐被攻克，使得复制图形的最小线宽逐渐达到 100 nm。例如图 19.5-9 显示了一系列的线和间隔，这是由 J. Silverman et.al. 采用软 X 射线贴近式光刻得到的。该线宽的图像显示了低至 100 nm、轮廓分明的线和间隔。

但是如果想将复制图形的最小线宽降低到 70 nm 及以下的特征尺寸，目前还没有成熟的技术来实现这一目标。但是随着 X 射线光刻支系统的不断完善，复制图形的最小线宽降低至 70 nm 及以下的特征尺寸是可能实现的。

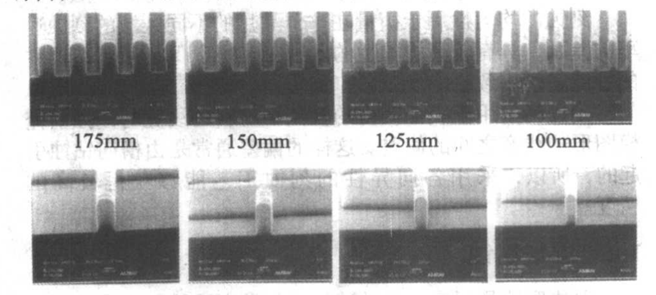


图 19.5-9　当掩模与晶片的间距为 15 μm，辐射波长从 0.7 ~ 1.0 nm 时，用软 X 射线光刻所复制的线的间隔以及截面的图形

编写：唐为华（中国科学院物理研究所）

第6章 微纳米加工中的图形转移技术

1 刻蚀技术

通过光刻工艺形成的光刻胶图形只是用于图形转移的一种临时材料，在后续的工艺中，需要利用光刻胶图形作为掩模，通过某些图形转移技术才能得到集成电路芯片或微机电系统器件中的永久图形。在微纳米加工技术中，刻蚀是实现图形转移的主要技术手段之一，它是指通过化学或物理方法有选择地从晶片表面除去不需要的材料的工艺过程。刻蚀的基本目标是在晶片上正确地复制光刻胶所形成的掩模图形，有图形的光刻胶层作为掩蔽膜在刻蚀中保护晶片上的特殊区域而选择性地刻蚀掉晶片上未被光刻胶保护的区域。

在微纳米加工技术中有两种基本的刻蚀工艺：湿法腐蚀和干法刻蚀。湿法腐蚀是用液体化学试剂以化学腐蚀的方式将晶片表面的材料去除。湿法腐蚀通常都是各向同性的，仅在单晶材料中可能实现各向异性腐蚀，而且由于受环境因素影响很大，工艺控制性较差，但它的腐蚀选择比很高，通常也不会损伤衬底材料，所以还广泛地被用于尺寸较大的图形腐蚀。干法刻蚀是把晶片表面暴露于等离子体中，等离子体通过与晶片上未被光刻胶保护的区域发生物理和（或）化学反应，从而刻蚀掉暴露的表面材料。干法刻蚀通常具有很高的各向异性，对温度等环境因素的敏感度较低，刻蚀开始与停止的控制比较容易，是目前亚微米尺寸下刻蚀器件的最主要的方法。

在刻蚀工艺中，要获得预期的图形需要掌握一些重要的工艺参数，例如刻蚀速率、刻蚀选择比、侧壁形状、均匀性和刻蚀精度等。

刻蚀速率是指在刻蚀过程中去除薄膜或衬底材料的速度，通常用单位时间所刻蚀掉的材料厚度来表示。刻蚀速率是一个非常重要的参数，在工艺中要根据它来计算所需的刻蚀时间，从而控制刻蚀的深度。刻蚀速率由被刻蚀材料类型、刻蚀设备和工艺变量决定，有时晶片的表面几何形状等因素也会影响刻蚀速率，比如晶片的刻蚀面积较大时，由于刻蚀剂消耗更快会引起刻蚀速度减慢，这被称为负载效应。

刻蚀的选择比是指在同一刻蚀条件下两种材料的刻蚀速率的比值，在微纳米加工技术中，一个高选择比的刻蚀工艺通常意味着主要刻蚀想要被去掉的材料，而对掩模层材料和欲去除层下面的其他材料的刻蚀速率非常低。

刻蚀后的侧壁形状与刻蚀的方向性有关。如图19.6-1所示，各向同性刻蚀在所有方向上以相同的速率进行刻蚀，导致功能层（即被刻蚀材料）在掩模下面产生钻蚀，侧壁变得并不陡直，而且线宽也变化很大；各向异性刻蚀只在垂直方向进行，而横向的刻蚀很少，这样就可以获得非常陡直的侧壁，最终图形的线宽也保持与掩模图形的几乎相同，因而在小线宽、高密度图形的制作中应用较广。



图19.6-1 各向同性刻蚀和各向异性刻蚀后侧壁的形状

1—掩模；2—功能层；3—衬底

刻蚀的均匀性用于衡量在整个晶片的不同区域的刻蚀速率的差别，具有较高均匀性的刻蚀工艺可以保证所制造器件的性能趋于一致。

刻蚀精度用于表征获得的被刻蚀材料的线宽与刻蚀前掩模图形的线宽之间的偏差。这样的偏差通常是由横向钻蚀引起的，所以，采用各向异性的刻蚀工艺能够获得较高的精度。

1.1 湿法腐蚀

湿法腐蚀是用液体化学试剂以化学腐蚀的方式将晶片表面的材料去除的方法，腐蚀的过程发生在固-液界面上，主要是氧化减薄和反应物的溶解。事实上，在微纳米加工技术出现之前很久，湿法腐蚀就已经被用于印制电路板制造等图形转移技术中了。由于某种材料对应特定的腐蚀液才会发生相应的反应，所以湿法腐蚀具有很高的刻蚀选择比，而且通常也不会损伤衬底材料。湿法腐蚀通常都是各向同性的，仅在单晶材料中可能实现各向异性腐蚀，而且受环境因素影响很大，工艺控制性较差，所以通常只被用于尺寸较大的图形腐蚀。

在湿法腐蚀工艺中，通常是将晶片浸泡在腐蚀液中进行腐蚀，有时根据特定的需要会将晶片作为阳极，另外加一个阴极，在它们之间施加一定的电压，利用电化学反应加快腐蚀。

不同材料要在相应的腐蚀液中才会被腐蚀掉，同一种材料有时也会有多种腐蚀液可供选择。例如，对硅的各向同性腐蚀，通常采用氧化剂硝酸（HNO_3）、去除剂氢氟酸（HF）及稀释剂水（H_2O）或乙酸（CH_3COOH）混合而成的腐蚀液，通过控制腐蚀液的成分配比和温度来获得不同的腐蚀速率。对于单晶硅的各向异性腐蚀，常用EDP（即乙二胺—ethylene、联氨—diamine和邻苯二酚—pyrocatechol）水溶液、氢氧化钾（KOH）水溶液、氢氧化钠（NaOH）水溶液等腐蚀液，由于不同晶面上的晶胞密度不同，以及不同晶面上的原子氧化所需的能量不同，最终导致不同晶面的腐蚀速率不同。

由于湿法腐蚀存在横向钻蚀的问题，不适合特征尺寸较小的图形，在腐蚀液中浸泡时也可能引起光刻胶脱落和起泡，难以保证腐蚀的均匀性，所以它已大部分被干法刻蚀所取代，但是在漂去氧化硅、去除残留物、表层剥离以及大尺寸图形腐蚀等方面仍然还有应用。

1.2 干法刻蚀

干法刻蚀是指将材料直接从固体表面移除到气相中的刻蚀方法，包括等离子体化学刻蚀、溅射刻蚀和离子束刻蚀等。等离子体化学刻蚀是利用等离子体中的化学活性粒子与被刻蚀表面的粒子发生化学反应，反应中产生的挥发性生成物被真空泵抽走，从而实现材料被刻蚀去除的目的。溅射刻蚀是用等离子体产生的带有一定动能的粒子轰击被刻蚀材料的表面，这些粒子通过物理碰撞将材料溅射去除。有时，人



们会采用物理和化学混合作用，利用粒子轰击的能量来有效地促进化学反应，这种方法被称为反应离子刻蚀（RIE）。反应离子刻蚀能够获得较好的刻蚀精度和选择比，因而在大多数干法刻蚀工艺中被采用。离子束刻蚀又被称为离子铣，是一种特殊的溅射刻蚀，它首先由离子源产生高密度的离子，这些离子在加速电场的作用下被引入反应室中，由于加速电压并不是直接加在衬底上的，而是加在一个辅助的栅网电极上，离子束的能量等刻蚀参数就变得更加容易精确控制，因而刻蚀的均匀性和精度更高。

事实上，化学刻蚀和物理刻蚀之间并没有严格的界线，一般来说，当气体压强增加时，更多地发生化学反应刻蚀；当所加功率或电压增加时，则更多地发生物理溅射刻蚀。

等离子体化学刻蚀是较早被采用的干法刻蚀工艺，它采用高压低功率的等离子体，由于离子能量低，刻蚀工艺主要依靠等离子体中的化学活性粒子与被刻蚀表面的粒子发生化学反应，反应中产生的挥发性生成物被真空系统排出反应室，从而实现材料被刻蚀去除的目的。等离子体是由气体分子发生辉光放电产生的，它包含正离子、负离子、游离基和自由电子等。游离基具有很高的化学活性，它们与被刻蚀材料表面的粒子发生化学反应，从而实现刻蚀过程。不同材料需要选择不同的刻蚀气体，以获得足够的刻蚀速率和选择比，并且使反应生成物有足够的可挥发性。例如，刻蚀硅材料常用 CF_4+O_2，由于 CF_4 发生辉光放电的产物包括原子 F、游离基 CF_3、CF_2 和 CF 等，起腐蚀作用的是 F 和 CF_3，反应产物是 SiF_4。另外，由于游离基 CF_3 的寿命短，F 基的寿命长，所以可以说 F 基是刻蚀 Si 的主要活性粒子。在刻蚀气体中添加 O_2 可以提高 F 基的发射强度，因而使 Si 的刻蚀速率明显提高。刻蚀 SiO_2 则常采用 CF_4+H_2，由于 CF_3 是刻蚀 SiO_2 的主要活性粒子，添加 H_2 可以与 F 形成 HF，从而减弱对 Si 的刻蚀。

溅射刻蚀通常是采用惰性气体产生的等离子体进行刻蚀，带有一定动能的粒子轰击被刻蚀材料的表面，这些粒子通过物理碰撞将材料溅射去除。由于溅射刻蚀是纯物理刻蚀，对不同材料的刻蚀速率差别很小，应用不是非常广泛。

化学反应刻蚀的刻蚀速率快，选择比高，而物理溅射刻蚀的横向刻蚀很小。反应离子刻蚀正好综合了化学刻蚀和物理刻蚀各自的优点，能够获得较好的刻蚀精度和选择比，因而在大多数干法刻蚀工艺中被采用。

在干法刻蚀中，常规等离子体中粒子的平均自由程较短，很难使化学活性粒子进入高深宽比的图形中并使反应生成物从中挥发出来，若降低系统的工作压力，虽然能够增大粒子的平均自由程，但由于减小了等离子体的密度，刻蚀速率也大大降低。因而，常规的等离子体刻蚀难以满足对高深宽比图形的刻蚀要求，近年来发展起来的高密度等离子体（HDP）刻蚀正好可以解决这样的问题。高密度等离子体技术能够在较低的工作压力下有效地使输入功率耦合等离子体，产生较大数量的化学活性粒子，在保证粒子具有足够的平均自由程的情况下，获得较高的刻蚀速率。

高密度等离子体技术包括电子回旋共振（ECR）等离子体、感应耦合等离子体（ICP）、磁增强反应离子刻蚀等。电子回旋共振等离子体技术是在系统中施加一个永久磁场和一个交变磁场，粒子在磁场中发生回旋共振，增大了粒子之间的碰撞概率，从而提高了等离子体的密度。感应耦合等离子体技术采用双射频电源，一路大功率的射频激励电源通过感应耦合在反应室中激发产生高密度的等离子体，另一路功率较小的偏压射频电源引导等离子体沿着垂直方向刻蚀晶片。磁增强反应离子刻蚀是在常规的反应离子刻蚀系统基础上附加一个磁场，在磁场的作用下，带电离子产生螺旋运动，增大了与其他粒子的碰撞概率，因而可以产生更高密度的等离子体。

与湿法刻蚀相比，干法刻蚀通常具有很高的各向异性，对温度等环境因素的敏感度很低，刻蚀开始与停止的控制也更容易，是亚微米尺寸下刻蚀器件的最主要的方法。

2　剥离技术（Lift – off）

剥离技术是一种非常方便且简单的在衬底上制作金属图形的工艺技术，这种技术特别适合于那些运用常规的刻蚀方法难于加工的材料，如 Pt、Ta、Ni、Fe 等。剥离工艺的基本步骤是：首先采用曝光设备制作抗蚀剂图形，然后利用蒸发或溅射的方法，在刻有抗蚀剂图形的基片上沉积薄膜材料，最后将基片浸到能溶解抗蚀剂的溶液里，直接沉积在基片上的薄膜将被保留，而沉积在抗蚀剂上的薄膜将随抗蚀剂从基片脱离。剥离技术避免了对衬底的刻蚀损伤，表面也不易受污染，并且由于无限的选择性，薄膜图形不会出现底切。大多数的 GaAs 技术都围绕剥离技术发展。

为了实现有效地剥离，金属薄膜的沉积及掩模层一般要满足以下的条件：①沉积过程中要控制基片的温度，基片的温度应低于使抗蚀剂发生流动甚至炭化的温度；②所沉积的金属应和衬底有较好的附着力；③金属层的厚度应低于抗蚀剂掩模层的厚度，（一般为抗蚀剂层厚度的 1/3 ~ 1/2）；④脆性金属材料（如 Al）比延展性好的金属材料（如 Au）更易得到好的剥离图形；⑤在烘烤、蒸发等环境下，掩模材料的膨胀率要小，掩模图形热稳定性要好、形变小，同时为了形成剥离图形，所用的掩模层必须容易剥离；⑥抗蚀剂掩模层图形的侧剖面应呈倒“八”字型（如图 19.6-2a），避免图 19.6-2b 型侧剖面，这是影响剥离效果的关键因素。形成该剖面图形最主要的影响因素是前烘的温度，另外，前烘的时间、曝光的剂量、显影液的选择、显影条件及时间等也将直接影响抗蚀剂的侧剖面的形状，目前最常用的方法是采用多层抗蚀剂或低能曝光及过曝光和过显影工艺来实现倒“八”字形掩模剖面。

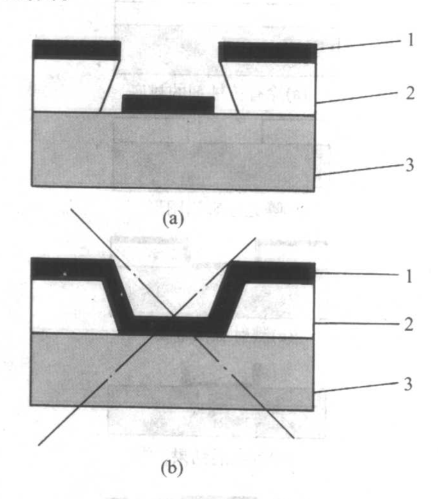
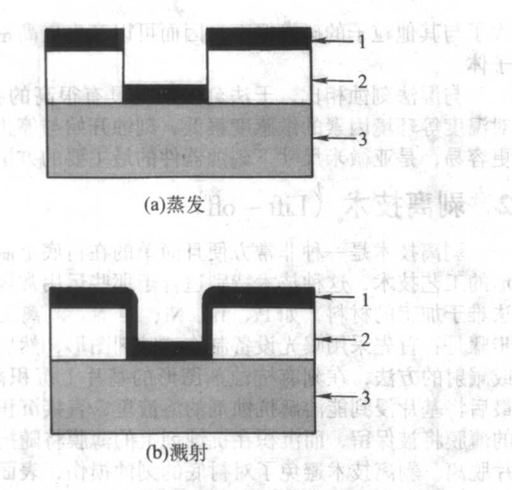


图 19.6-2　常见两种光刻胶侧壁剖面及金属沉积示意图
1—金属；2—抗蚀剂层；3—衬底

金属镀膜尽量采用蒸发避免使用溅射方法，图 19.6-3 给出了蒸发和溅射两种方法得到的金属镀膜示意图，溅射方法容易形成侧壁沉积，一般采用蒸发工艺从而避免溅射工艺产生的侧壁金属层。

常用的剥离工艺一般包括标准的单层抗蚀剂工艺、多层抗蚀剂工艺、抗蚀剂表面改性工艺及负性抗蚀剂工艺等。下面就这几个工艺作简单的介绍。





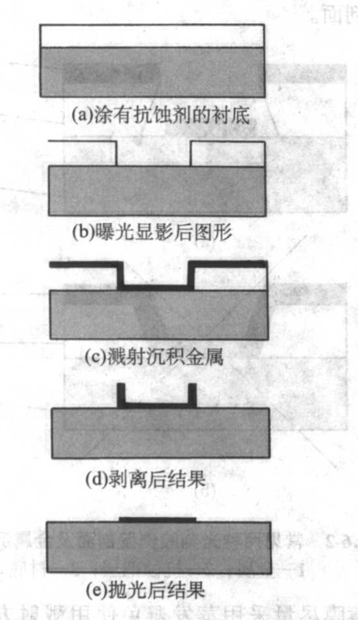
(a)蒸发

(b)溅射

图 19.6-3 蒸发与溅射金属膜示意
1—金属层；2—抗蚀剂层；3—衬底

2.1 单层抗蚀剂工艺

单层抗蚀剂工艺是最简单的剥离工艺，图 19.6-4 为单层抗蚀剂工艺的示意图。该工艺的主要缺点是容易形成金属的侧壁沉积，如图 19.6-4d 所示，在剥离后，该侧壁沉积层，需经过特殊的抛光处理才能去除。一般情况下刻有抗蚀剂图形的衬底在沉积薄膜前要经过后烘。最常用的剥离溶剂为丙酮，也有针对不同抗蚀剂的剥离溶剂。剥离所用时间（即浸泡时间）一般与金属膜的质量有关，一般情况下，金属膜的质量越好，则需浸泡的时间越长。对于可以超声的样品，在浸泡的同时可辅以超声，以加速剥离速度及使剥离完全。在剥离过程中一定要使所需剥离的薄膜完全剥离，且避免剥离颗粒回落到衬底，一旦剥离颗粒回落到衬底上，则很难去除。单层抗蚀剂工艺的优点是容易操作，步骤少；但缺点也很明显，如分辨率低、侧壁沉积效应等。



(a)涂有抗蚀剂的衬底

(b)曝光显影后图形

(c)溅射沉积金属

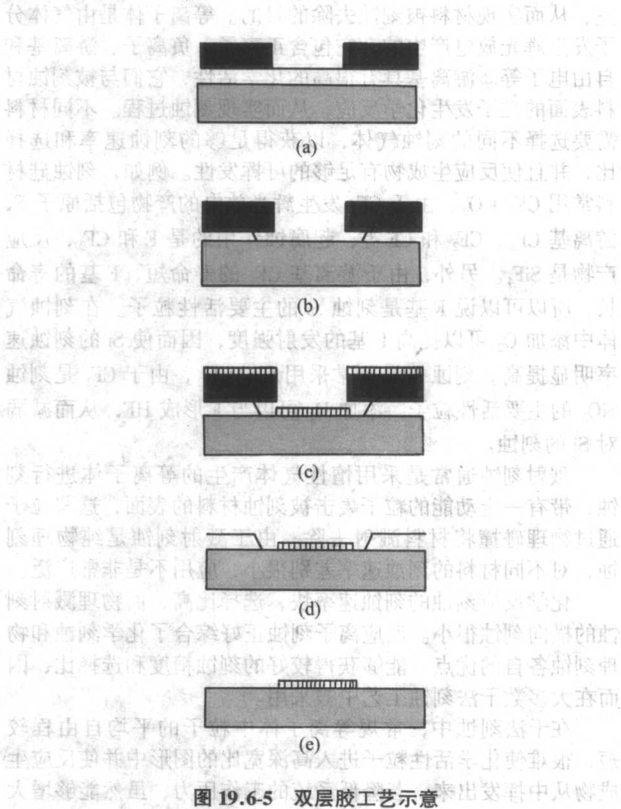
(d)剥离后结果

(e)抛光后结果

图 19.6-4 单层抗蚀剂工艺示意

2.2 多层抗蚀剂工艺

多层抗蚀剂工艺主要是双层抗蚀剂工艺，也有三层甚至四层工艺。多层抗蚀剂的主要特点是形成倒“八”字形或暗刻蚀侧剖面的掩模图形从而有利于剥离。下面主要以双层抗蚀剂工艺为例来进行阐述。双层工艺的掩模需要两层材料，首先在衬底上涂上一层薄的辅助材料，然后再涂上一层抗蚀剂，利用光学或电子束曝光在该层抗蚀剂上制作图形（图 19.6-5a）；然后采用湿法刻蚀方法对辅助材料层进行刻蚀，从而形成暗刻蚀侧剖面的掩模图形（图 19.6-5b）；第三步是沉积金属层（图 19.6-5c），最常用的是采用蒸发的方法；再下一步去除抗蚀剂层（图 19.6-5d）；最后采用湿法刻蚀的方法去除辅助材料层从而形成所需的图形（图 19.6-5e）。常用的辅助材料层有 LOL2000，LOR、Al 上面是采用辅助材料层与抗蚀剂层结合的双层工艺，也可以采用两层灵敏度或在显影液中溶解速度不同的抗蚀剂实现，其中下层抗蚀剂应是高灵敏度或溶解速度高的，从而经曝光显影后形成倒“八”字形的掩模图形。最常用的双层抗蚀剂为不同分子量的 PMMA 抗蚀剂，各种双层抗蚀剂的具体工艺过程在这里就不详细介绍了，感兴趣的读者可参见后面给出的相关文献。为了满足特殊的要求，也可以采用三层甚至四层抗蚀剂工艺实现图形的剥离，具体工艺可见参考文献。



(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

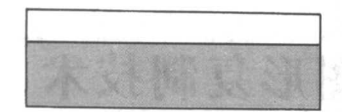
图 19.6-5 双层胶工艺示意

2.3 抗蚀剂表面改性工艺

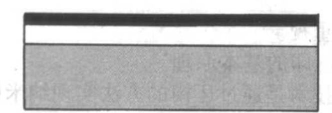
该方法是采用单层正性抗蚀剂工艺进行剥离最成功的方法之一，当然也可用于多层抗蚀剂工艺，图 19.6-6 为该工艺的示意图。该方法是将涂有抗蚀剂的衬底放在氯苯和甲苯中对其表面进行改性（图 19.6-6b），经过浸泡的表面抗蚀剂在显影过程中的溶解速度明显慢于底层的抗蚀剂，经曝光显影后，形成具有暗刻蚀侧剖面的抗蚀剂图形（图 19.6-6c）。改性工艺一般是在氯苯中浸泡 10 min 或甲苯中浸泡 1 min，浸泡可在曝光前或曝光后进行，但一定要在显影前。该工艺的优点是过程简单、有效。但对于浸泡时间的控制较难，且该过程重复性较差，而且氯苯和甲苯均为有毒液体，也是本工艺中应该注意的问题。

上面所述均为正性抗蚀剂工艺，表 19.6-1 对几种工艺的特点进行了简单的总结，从分辨率、工艺时间、工艺步骤、镀膜厚度及可控性等因素综合考虑，双层抗蚀剂工艺应是最好的剥离方法。

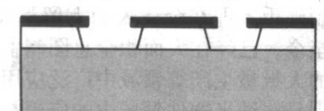




(a)涂有抗蚀剂的衬底



(b)经氯苯浸泡后



(c)曝光显影后抗蚀剂剖面

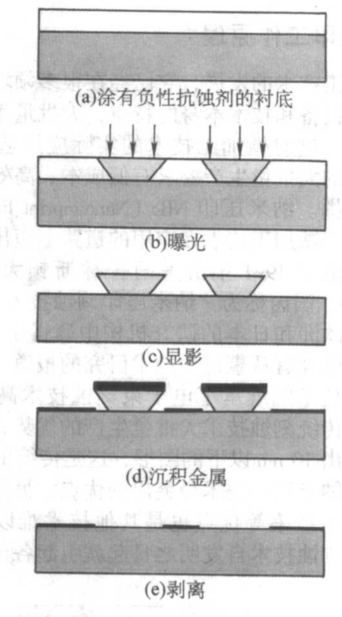
图 19.6-6　氯苯浸泡表面改性示意

表 19.6-1　正性抗蚀剂剥离工艺对比

方法	分辨率	工艺时间	工艺步骤	金属膜厚
单层	低	最短	最少	薄
双层	高	中	中	任意
三或四层	高	长	多	任意
表面改性	高	中	中	任意

2.4　负性抗蚀剂工艺

负性抗蚀剂在紫外光照射下发生光化反应，曝光区域的抗蚀剂发生交联反应而不溶于碱性的显影液，未曝光区域发生溶解。图 19.6-7 为负性抗蚀剂工艺示意图。由于曝光区上层与光化学反应强于下层，因此在显影后留在基片上的抗蚀剂剖面开口处形成剥离工艺所需的倒“八”字形。由于大部分负性抗蚀剂可塑性变化较大且易膨胀，因此只有少数负性抗蚀剂可用于剥离工艺。负性抗蚀剂工艺与正性抗蚀剂工艺相比具有成本低、效率高等特点，但负性抗蚀剂工艺的分辨率较低。



(a)涂有负性抗蚀剂的衬底

(b)曝光

(c)显影

(d)沉积金属

(e)剥离

图 19.6-7　负性抗蚀剂工艺示意

编写：杨海方（中国科学院物理研究所）
罗　强（中国科学院物理研究所）
顾长志（中国科学院物理研究所）



第7章　微纳米加工中的图形复制技术

1　纳米压印技术

1.1　纳米压印工作原理

随着微加工技术的发展，它已经在很多领域里得到了应用，但是由于设备和技术本身的特点，大批量生产微纳器件一直很难实现，这对微加工技术的实际应用造成了很大阻碍。纳米器件的大批量生产要求有低成本、高效率的纳米加工技术作为支撑。纳米压印 NIL（Nanoimprint lithography）技术的出现，使得微加工技术在应用的道路上迈出了一大步。

NIL 技术是在 1994 年由美国普林斯顿大学的 Stephen Y. Chou 发明的。国内称为“纳米压印刻蚀技术”。这项技术已经在美国、欧洲和日本的研究机构中赢得了广泛的关注，目前在国内也已经有从事这项技术研究的报道。

纳米压印技术既继承了电子束刻蚀技术高分辨率的特点，又保留了传统刻蚀技术大批量生产的优势，可以在大面积上批量复制出 10 nm 以下的图形，这是传统的光刻技术不具备的，也是纳米压印技术最突出的优点。另外纳米压印技术低成本、高生产率等优点也是其他技术难以匹敌的。因此，纳米压印刻蚀技术自发明之日起就引起各国科学家和产业界的兴趣和重视。

(1) 纳米压印的基本原理

纳米压印技术是通过压模的方法实现纳米图形的批量复制。采用压模的方法制备图形化结构具有悠久的历史，最早可能起源于压制硬币，即在金属表面上留下设计好的图案。压模技术发展至今，已经在大面积全息图制备、光盘的制作以及光学器件的大批量生产等领域中广泛应用，但它在纳米结构制备，特别是在纳米器件领域中的应用是直到纳米压印技术的发明才开始的。

纳米压印技术的原理和光刻技术、电子束曝光等类似，只不过纳米压印是靠机械压力使已经制好图案的模板在光刻胶上压印形成各种图形，也就是说是直接将图形压到胶上，而其他曝光技术则是通过特殊的工艺流程将图形转移到光刻胶上。纳米压印刻蚀技术与刻印章比较相似：先以传统的刻蚀（光刻、电子束、离子束等）技术将所要转移的图形制作到模板上，然后用光刻胶当作“印泥”涂在元件衬底材料上，再用特殊的仪器施加精确控制的压力和温度，将模板压印在衬底上面的光刻胶上，这样模板上的图形就转移到了光刻胶上，再用刻蚀技术将残胶刻透，就可以在衬底上得到相应的图形了。

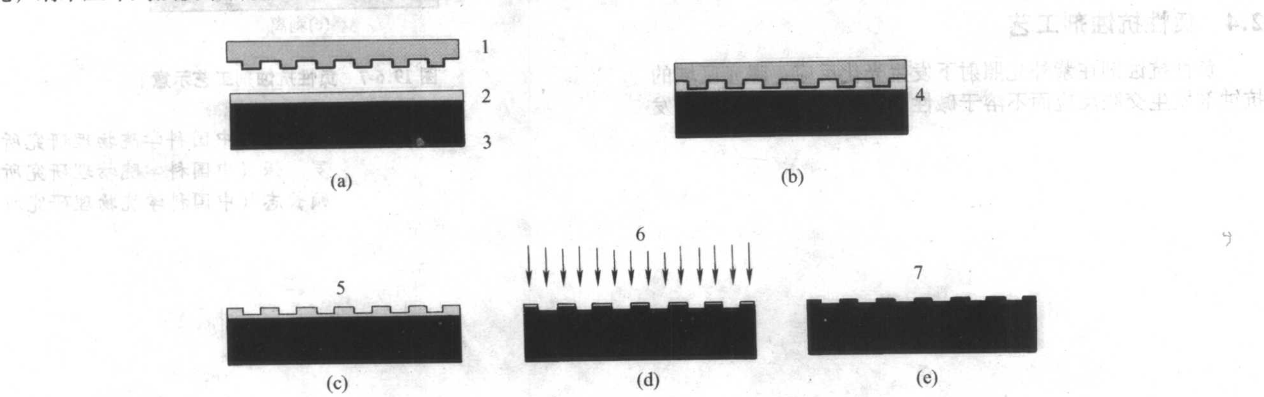


图 19.7-1　纳米压印工艺流程示意图

1—模版；2—光刻胶；3—衬底；4—压印；5—脱膜；6—刻蚀；7—图形转移到衬底上

纳米压印工艺的主要步骤如图 19.7-1 所示：图（a）首先在模板上加工出所要转移的图形，在衬底上涂一层薄薄的光刻胶；图（b）将带有图形的模板压到光刻胶上；图（c）将模板移开，这样就在光刻胶上留下了图形，也就是将模板上的图形复制到光刻胶上，在这一步中，要把胶加热到它的玻璃态转变温度（分子链开始运动的温度）以上，此时的胶已经具有热塑性，成了黏滞的液体，可以流动，因此很容易压印成模板的形状；图（d）用定向刻蚀法，如反应离子束刻蚀（RIE），将光刻胶上的图形转移到衬底上；图（e）去掉光刻胶，这样模板上的图形就被转移到了衬底上。

Stephen Y. Chou 和他的研究组采用 NIL 技术制作了周期为 120 nm，直径为 25 nm 的金属点阵，如图 19.7-2 所示。以及宽度为 30 nm，周期为 70 nm 的金属带，如图 19.7-3 所示。他们用 NIL 技术还在 PMMA 胶上制作出了直径为 10 nm 的孔阵列，如图 19.7-4 所示。另外图 19.7-5 是具有 200 nm 深和 70 nm 宽的堑壕图形的 SEM 照片。这些图形证明了纳米压印技术复制纳米尺度图形的能力。

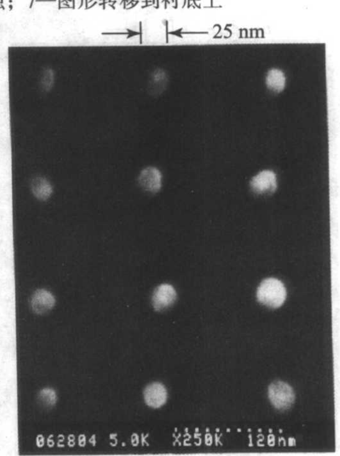


图 19.7-2　直径为 25 nm 的金属点阵



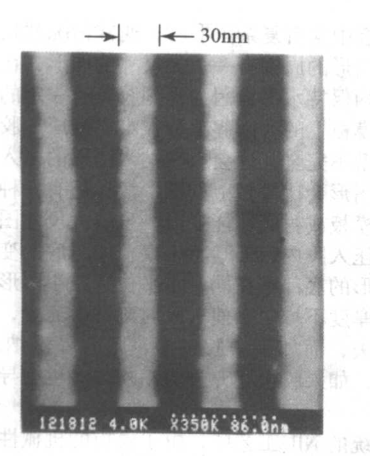


图 19.7-3　宽度为 30nm 的金属带

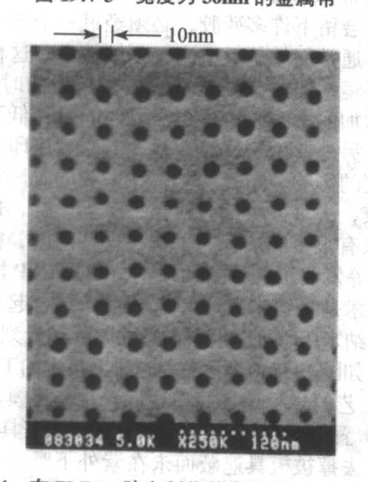


图 19.7-4　在 PMMA 胶上制作的直径为 10 nm 的孔阵列

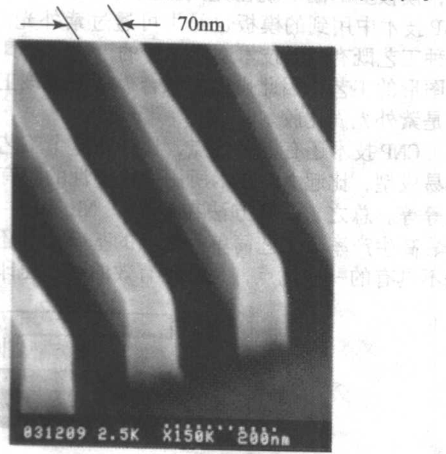


图 19.7-5　具有 200 nm 深和 70 nm 宽的堑壕图形

与传统的微加工方法不同，NIL 技术不采用能量束，所以它的精度不会受波长的影响，不会产生衍射、散射和干涉等现象，也不会在衬底上产生背向散射。另外，NIL 技术省掉了昂贵的光学加工过程，以及颇为繁杂的增强技术，例如相转移技术等，这样就大大降低了加工的成本。

(2) 纳米压印技术的几种改进方法及其原理

纳米压印技术发明后，随着不断在实验和实践中应用，工艺上得到了许多改进和完善，有几种基于 NIL 技术基本原理而发明出来的新的纳米压印技术逐渐出现并开始被广泛应用，下面介绍几种常见的改进后的纳米压印工艺。

1) 滚轴纳米压印技术（Roller nanoimprint lithography, RNIL）　滚轴纳米压印刻蚀技术是 Hua Tan 等人在 NIL 基础上改进的一种纳米压印技术，可以制作出分辨率低于 10 nm 尺寸的图形。在这个工艺里面，压印设备包括一个滚筒、一个可移动平台和一个折页，这种装置的示意图如图 19.7-6 所示。

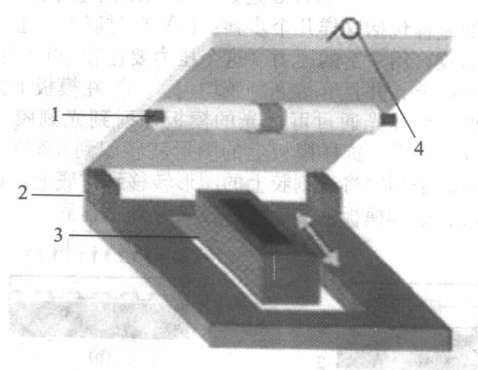


图 19.7-6　滚轴纳米压印技术使用的装置示意图
1—带有加热装置的辊轴；2—折页；
3—带有加热装置的平台；4—拉力

滚轴是一个中空的金属管子，里面有一个卤族化学元素组成的的球形物，筒壁很薄，质量也比较轻，因此可以较快地加热或者冷却。样品放在移动平台上可以被里面的带状的加热器加热，移动平台下面是两个滚珠，可以使平台在垂直于滚筒的方向上自由地前后移动。折页可以在样品和滚筒之间施加恒力，压力可以通过对上面的折页施加不同的拉力作用进行调节。模板可以弯成圆筒状或者直接放在样品上。在这个设备中，滚筒沿着固定轴旋转，移动平台始终垂直于滚筒移动。

这种技术也有两种不同的压印方式，图 19.7-7 是这两种方式的示意图。第一种方式是圆筒模板法，圆筒模板将图形制作到滚筒表面，然后用滚筒在光刻胶表面滚动，图形在一定的压力和温度下压印在胶中，就可以得到和模板上一样的图形，如图 19.7-7a 所示；另一种方式是平面模板法，将模板放在光刻胶上，然后用表面光滑的滚筒在模板上均匀滚动，用很轻的压力将模板上面的图形压进光刻胶中，如图 19.7-7b 所示。两种方式都可以连续地在光刻胶上压印图形，应该注意的是，尽管是两种不同的方式，但滚筒的温度都应该恰恰高于光刻胶的玻璃态转变温度，而移动平台的温度要低于这个温度，这样才能保证光刻胶会形成模板的图形，并且不会带来后期从移动平台上分离图形的难题。

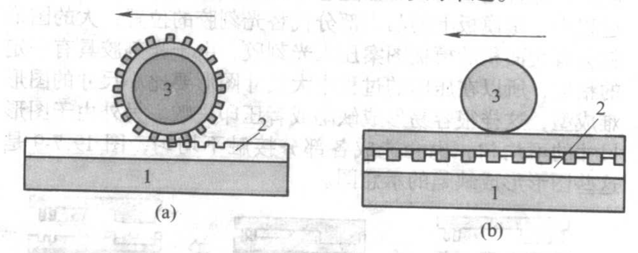


图 19.7-7　滚动纳米压印的两种方法的示意图
1—衬底；2—光刻胶；3—滚筒

RNIL 技术比 NIL 技术更简单，造价更低，制作效率更高，是一种极具有吸引力的工艺方法。

2) 基于紫外光的纳米压印刻蚀技术（UV - NIL: UV based Nanoimprint Lithography）　UV - NIL 也被称为 S - FIL (Step and Flash Imprint Lithography) 技术，是基于紫外光的纳米压印刻蚀技术，由德国 AMO 公司的 Willson 和 Sreenivasan 在 1999 年发明的一种纳米压印技术，与 NIL 工艺不同的两个地方是在这种技术中采用了低黏滞性紫外光刻硬化胶和可以透过可见光及紫外光的模板（一般用石英模板）。S - FIL

技术没有用投影光及透镜等普通光学曝光时所需要的设备，可以在室温下进行操作，它只是依靠化学方法和低压力的工艺来实现图形的转移，从而解决了高温高压带来的模板和衬底变形的问题。图 19.7-8 是 S－FIL 技术的基本原理示意图，主要的流程包括这样几个步骤：(a) 在衬底上涂上一层低黏滞性的胶，用一定的压力（这个压力要比较小）将模板压印到光刻胶上，并且等待光刻胶均匀。(b) 在模板上方用紫外光照射，紫外光通过可透光的模板照射到光刻胶上使其硬化，(c) 脱模，这样模板上的图形就转印到光刻胶上。(d) 用反应离子刻蚀将光刻胶上的图形转移到衬底上。(e) 去掉光刻胶，这样模板上的图形就被转移到了衬底上。

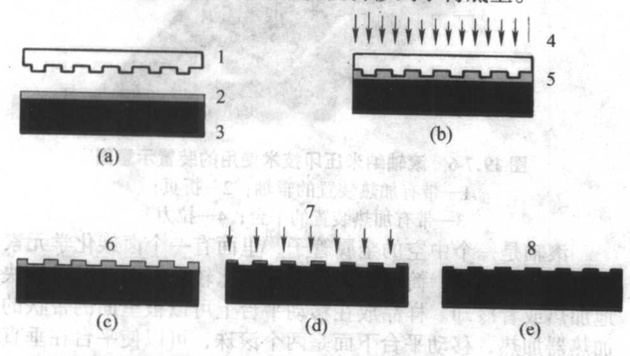


图 19.7-8　UV－NIL 的工艺流程示意图
1—透光模版；2—光刻胶；3—衬底；4—紫外光照射；
5—压印；6—脱模；7—刻蚀；8—图形转移到衬底上

经过实践应用证明，UV－NIL 技术是一个高生产率、低成本的加工生产特征尺寸为 100 nm 以下图形的先进工艺。由于这种工艺是采用透光的模板，这样可以通过模板观察压印过程中光刻胶的流动过程，可以分析压印过程中产生缺陷的机理，有利于更好地了解纳米压印过程。另外，这种既坚硬又透明的模板使得在制作多层器件时，层与层之间可以更好的对准。

3) 纳米压印和光刻相结合的微加工技术（Combined Nanoimprinting and Photolithography lithography，CNP）虽然纳米压印技术可以批量复制周期性纳米尺度的图形，对于尺寸比较小的图形的复制有很大的优势，但是作为一个通用的压印技术还有一定的局限性。一个好的通用压印技术是应该可以同时具备压印同一图形中既有大尺寸图形又有小尺寸图形的能力，并且这些图形可以随意组合，随意分布。在纳米压印过程中，是模板上的凸出部分代替光刻胶的位置，大的图形就会有大面积的模板图案压入光刻胶，由于光刻胶具有一定的粘度，所以在压印的过程中大尺寸图形要比小尺寸的图形难成型，这样很容易形成缺陷或者压印失败。另外由于图形尺寸的不均匀，也会造成各部分接触不均匀，图 19.7-9 是这些图形形成缺陷的示意图。

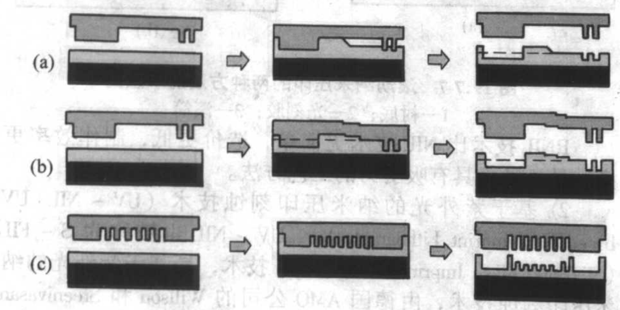


图 19.7-9　由于胶的黏滞性影响了大图形在胶上的成型，如图中 (a) 和 (b)；胶没有充分的填充模板导致制作的图形不完整，如图中 (c)

当模板中含有复杂图形时，通常情况就是在模板上一个纳米尺度图形的周围有一个大尺寸的图形，在压印过程中模板和衬底均保持水平，因为光刻胶具有一定的黏度，在一定的时间内模板上的大凸起部分很难完全压入胶内，不但会使大图形成型不完全，还会影响纳米图形的压入深度，导致刻在胶上的图形会比模板上的图形浅；还有一种情形，就是在高压下，模板或衬底可能变形，虽然大尺寸图形和小尺度图形都完全压入胶内，但是由于模板或衬底的变形，使得大图形和小图形的底部不在同一水平位置，小图形的残胶要薄一些。这种厚度不均匀会使去胶时刻蚀不完全，图形的某些部分就会丢失，而如果去胶过多，则会降低纳米图形的深宽比；另外，如果胶没有充分流动均匀，也会导致制作的图形不完整。

在传统的 NIL 工艺中，由于模板的机械性，给这个技术的实际应用带来许多问题。例如在 NIL 和 S－FIL 工艺中，压印完成后会留下许多残胶，必须经过一个各向异性的刻蚀过程去掉，通常用的是反应离子刻蚀技术。这种技术需要一定的真空环境，因此，虽然 NIL 工艺需要的时间不是很长，但是这个附加的去残胶过程也需要时间，降低了整个工艺过程的效率。另外，由于残胶在衬底上受到压印条件和模板图案复杂程度的影响分布不均匀，在去胶的时候很难确定应该去掉多少胶，去多去少都会对结果产生影响，造成后面的工艺进行起来有很多麻烦，为了解决这些问题，密歇根大学的 Xing Cheng 等发明了一种新的技术，就是 CNP 技术。

CNP 技术是将纳米压印和光学曝光结合起来的一种新技术，集中了纳米压印可以生产小尺寸图形和光刻技术生产大图形的优点。如图 19.7-10 所示就是这种新技术的工艺流程图。

这个工艺的过程比较简单，(a) 首先将模具压入光刻胶里面；(b) 置于紫外光下照射；(c) 将模具和衬底分离；(d) 显影，去掉被模具遮蔽而未在紫外下曝光的胶，显影以后，模板上的图形就在光刻胶上留了下来。值得注意的是，CNP 技术中用到的模板也是由可透过紫外光的材料制成的。这种工艺既有 NIL 技术制作图形的工艺，又具有光学曝光制作图形的工艺，因此也称为联合模板法。该工艺采用的光刻胶是紫外光固化胶。

CNP 技术还有许多优点，比如在这个工艺里面用的胶更容易成型，比起 NIL 技术所用的热塑性的胶有更好的抗刻蚀性等等。总之，CNP 方法在保留了 NIL 和 S－FIL 技术低成本、高生产率、工艺简单等优点的基础上，还具有前两种方法不具有的一些优点，是一种有效的纳米压印刻蚀技术。

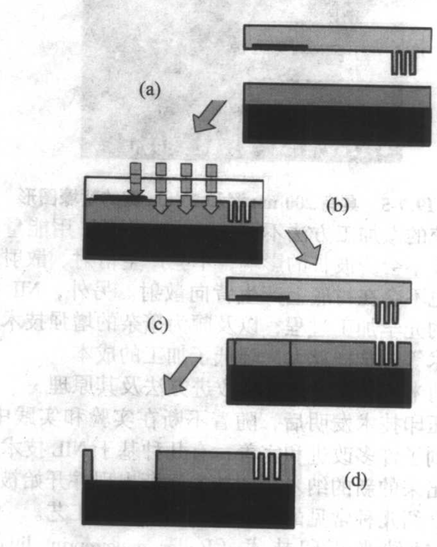
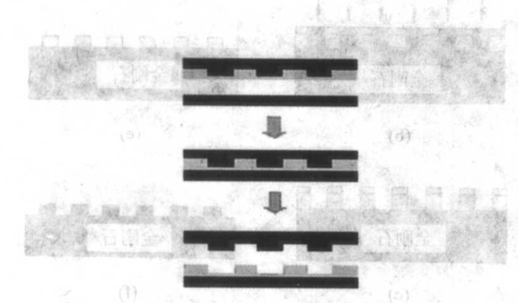


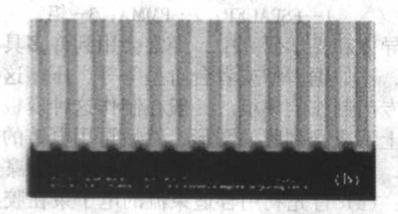
图 19.7-10　CNP 技术工艺流程示意图



4）反纳米压印技术（Reverse－Nanoimprinting Lithography，R－NIL） NIL技术一个突出的优点是可以直接在具有一定物理和化学性能的胶上压印图形，但是压印要在一定温度下（一般在胶的玻璃转变温度以上）进行，目的是适当地减小胶的黏滞性，增加流动性，以保证胶能够均匀地在衬底上展开。许多纳米图形，尤其是压印的胶是一种功能聚合物时，需要在较低的温度和压力下进行，这不仅要求具有一定性能的衬底，并且还要求衬底和模板由不同的的材料制成，这样才会有不同的热膨胀系数。后来一种利用自旋玻璃态物质或者HSQ（hydrogen silsequioxane）胶作为压印用胶的方法被开发出来。如果用旋转涂胶的方法把胶涂在模板上，胶就会填满模板上面的图形的凹处，因此在胶上形成了模板的图形，要是能够把胶上的图形转移到衬底上，也可以达到纳米压印的目的。基于这种考虑，L Jay Guo等人发明了一种新的压印工艺，就是反纳米压印技术，简称为R－NIL技术，工艺流程示意图如图19.7-11（a）所示。



(a) RNL工艺示意图



(b) 压印在PMMA胶上线宽350nm的图形

图19.7-11 R－NIL技术

这种工艺主要应用于某些热塑性胶，如PS、聚碳酸酯、PMMA等。图19.7-11b是在PMMA胶上压印的效果图，压印时温度恰好等于胶的玻璃态转变温度。在这个工艺里面，图形从模板向衬底上转移的关键是衬底比模板具有更高的表面能，这样胶才会在衬底上有更好的黏附性，从而能够轻易地从模板上分离开。由于这种工艺不需要在衬底上涂胶，所以可以利用这一点往不容易旋转涂胶或者具有不平坦表面形貌的衬底上转移图形，比如在柔性衬底或者已经有某种结构的衬底上（表面已经不平坦）。能够在不平坦衬底上压印纳米图形在纳米压印技术中是很重要的，这大大扩展了纳米压印技术的应用范围。在以前的工艺中，需要在衬底上用一层薄胶首先涂在不平坦的衬底上，然后在这层薄胶上覆盖上其他的胶来实现压印纳米图形，这个过程非常复杂，并且需要刻蚀的足够深才能把图形压印在薄胶层上，降低了效率的情况下还不能保证图形的保真，但是R－NIL技术就很好地解决了这个问题。

R－NIL技术在应用中得到了发展，比如它为制作三维聚合物纳米结构潜在地提供了一种简单方法，就是简单重复其中的加工过程，采用逐层增加的办法，这种工艺也叫作多层胶（multi level）的NIL技术。逐层增加的胶的玻璃态转变温度是逐渐降低的，每压印完一层，就要进行一个干法刻蚀的工艺过程，以去除残胶。为了简化这一过程，可以在加工过程中采用CNP技术中联合模板的方法，在模板的突出部分加上一层薄的金属层，用紫外光刻胶作为胶层，这样压印完后，经过简单的显影过程就可以得到想要的图形，更为简单的是，此时的多层胶可以只使用同一种胶。

另外，有人还发现用溶剂蒸发的方法处理衬底上面的胶不但能够降低黏滞性，还可以降低玻璃化转变温度，这样就可以实现室温下的纳米图形压印，现在关于这方面压印的工作正在很深入地开展着，它可以让纳米压印摆脱高温条件的限制，是非常有吸引力的。

还有许多纳米压印方法在最近发明出来，这些方法各有优点，并且工艺上都追求简单、实用的特点。这些工艺方法在原理上与上面介绍的压印方法一致，只是对上述方法作出的改进或简化。令人欣喜的是，现在对纳米压印技术的研究非常热门，甚至已经有许多研究者开始研究利用这种技术进行大面积的制作三维图形等比较复杂的图形。纳米压印技术在实际应用中的作用引起了越来越多的关注，许多国家积极地研发新的纳米压印手段和设备。

1.2 纳米压印模板的制作和光刻胶的选择

（1）模板的制作

纳米压印中模板的作用相当于光刻技术中的光刻模板，因此在整个技术环节中具有举足轻重的地位。由于纳米压印是在一定的压力下进行的，所以纳米压印要采用硬材料模板来复制图形，这是与一般的刻蚀技术不同的地方。正是由于模板比较坚硬，才使得压印在胶上的图形分辨率达到了10 nm以下。模板要做到稳定，可重复使用，必须具备以下条件：

1）高硬度 由于压印模板与聚合物胶层要直接进行物理接触，所以模板的基底材料要有足够高的硬度，在压模和撤模的过程中不容易变形或受损。适用于模板的材料主要有硅、二氧化硅、碳化硅、氮化硅、蓝宝石和金刚石等。硅和二氧化硅在应用中已经表现出很好的硬度和耐久性。低温压印对于减小模板和基底的热膨胀，提高套刻精度及热压印胶的稳定性都是非常有利的。Taniguchi J等用电子束曝光金刚石表面的PMMA胶，再结合反应离子刻蚀技术得到了2 μm宽，200 nm高的金刚石模板。由于金刚石是自然界硬度度最大的物质，金刚石还有一个比较重要的优点，就是在用强酸或者有机溶剂清洗时，表面以及结构不会发生变化，这对反复压印过程中出现的模板变脏而进行的清理工作提供了方便，所以这种模板除了进行PMMA的热压印外，还能在Al、Cu、Au等金属表面直接进行压印，简化了压印过程，提高了制作效率，适合大批量加工各种光学器件。Pfeiffer K等结合电子束曝光和铸膜技术分别制备了聚合物/Si模板和全聚合物模板，热压印了最小尺寸70nm的图形，整个过程比较简单。人们通常会认为，纳米尺寸的突出部分会是模板的一个弱点，这一点可以很容易解决，这是因为，通过选择合适的胶层的厚度，可以避免模板的突出部分和坚硬的衬底直接接触，也就是说在模板的突出部分和衬底表面之间有一层具有一定粘度的聚合物流体存在，起到了“软垫”的作用，这样很好地保护了模板上的图形，然后用等离子刻蚀将剩余的部分刻蚀掉，就可以得到想要的纳米图形。

2）小的热膨胀系数 通常压印过程中的温度都高于100℃，模板和聚合物需要同时被加热至聚合物的玻璃态转变温度以上，再施加一定的外压，使聚合物流动成型。当模板和衬底的热膨胀系数不匹配时，在冷却的过程中会使图形变形或者产生应力。因此，模板材料要有低的热膨胀系数和低的压力收缩系数，避免热膨胀程度不同及高压导致的图形

变形。另外，模板和衬底采用同一种材料可以避免因为具有不同热膨胀系数造成的图形变形，比如，在纳米压印工艺中，硅模板和硅衬底就是很好的一对组合。

3）好的抗黏滞性能　纳米压印的模板上面通常会有高密度的纳米尺寸图形的突出部分，这样大大地增加了模板和胶的有效接触面积，如果不经过特殊的处理，经常会有胶粘结到模板上，解决这个问题的办法是，将一种表面张力很低的涂料涂到模板的表面，以减少模板的表面能。另外，在撤模过程中，胶层和模板材料的相互作用力可能使得少量胶黏附到模板上，污染模板，甚至破坏部分模板图案。因此，为了提高压印图形的质量，延长模板的寿命，需要对模板进行适当的表面修饰，使聚合物在压模时完全浸润模板表面，而在撤模时又能与基底完全分离。

模板与聚合物之间的作用力主要来自于三方面：大的接触面积、楔形模板图案、各向异性摩擦力的连锁效应导致的机械作用力，模板材料和聚合物之间形成化学键以及范德瓦尔斯和氢键等作用力。对于两者之间大的摩擦力，可以通过优化热压印过程的工艺参数加以避免。在一定的温度和压力下，延长压印时间使聚合物胶层内部的压力得以存在时间上的驰豫，有助于避免连锁的摩擦效应。对于一个给定的聚合物胶层表面，模板表面自由能越小，两者之间的黏附作用越小；反之，模板表面自由能越大，则黏附性越大，所以热压印的模板表面自由能应该尽可能小，而用于承载聚合物胶层的衬底应该具有较大的表面自由能。这样，聚合物胶层与衬底之间的作用力大于聚合物胶层与模板之间的作用力，有利于避免粘附现象的发生。对于一个特定的压印过程，衬底和聚合物材料通常是一定的，因此，一般通过对模板修饰抗黏层的方法，来获得较好的分离效果。

目前主要有三类材料用作热压印模板的抗粘层。第一类是金属薄膜，很多金属的表面能较低，界面张力小，表现出对聚合物胶层的疏水性和化学惰性，即使在高温下聚合物也不容易吸附到模板上。Cr、Ni、Al 是热压印中常用的抗黏层，其中 Ni 是目前实验证明抗黏效果最好的金属保护层。真空蒸镀连续金属薄膜的厚度可以达到 10 ~ 20 nm 左右。为了不影响模板原有图形的分辨率，金属抗黏层适合于图形特征尺寸较大的模板。第二类是含氟聚合物薄膜，F 原子的强吸电子能力使 C－F 键表现出很强的化学惰性，且其表面能较低，是理想的抗黏层材料，如聚四氟乙烯，被广泛用作抗粘剂。通常，枝形的全氟聚合物均匀地旋涂在印章上，然后在真空中除去溶剂，薄膜厚度控制在 5 ~ 10 nm 之间。也有用真空低压沉积的方式来制备含氟聚合物抗黏层的。含氟聚合物薄膜抗黏层适合于图形特征尺寸较小的模板。第三类是长链硅烷（如十八烷基三氯硅烷）在 Si 或 SiO_2 表面形成的有序单分子膜（膜厚在 1 ~ 2 nm 之间），这种单分子膜抗酸碱，耐高温，能有效地避免聚合物的黏附，但其机械稳定性和润滑性不是很好。而末端含有 C－F 功能基的三氯硅烷形成的单分子膜则显示出更好的抗黏性能。单分子膜抗黏层适合于图形特征尺寸在 10 nm 以下的模板。

模板的耐用性能一个重要的影响因素就是表面活性剂涂层的抗疲劳性能和稳定性，这是一个关键的问题，决定着压印技术能否在工业上得到应用。检测表面活性层抗疲劳和稳定性的方法是进行多次压印，比较压印出来的图形的质量来推测涂层是否被破坏，现在还没有一个合适的分析手段来分析在压印过程中表面活性剂涂层的变化过程。解决模板的耐用性问题的另一种方法是直接用表面能比较小的材料来做模板，这样就不用再对表面层进行活性处理。

纳米压印模板的制作可以采用传统的微加工手段，如光刻技术，电子束曝光，LIGA 技术等，这些微加工技术都可以在模板上制作图形，下面我们就以电子束曝光用金刚石作为模板的加工过程为例来介绍一下纳米压印模板的制作过程。

图 19.7-12 是模板制作的工艺流程图，（a）在金刚石表面上涂上一层 PMMA 胶，为了消除电荷积聚对曝光效果的影响，在曝光之前在 PMMA 胶上旋涂一层导电的 ESPACER 胶。（b）用电子束曝光。（c）曝光后显影和定影。（d）蒸镀一层金属铝。（e）用丙酮将 PMMA 胶洗掉，这样在金刚石上形成了金属图形。（f）用反应离子刻蚀，将图形转移到金刚石上，然后用磷酸将残余的铝腐蚀掉，这样带有图形的金刚石模板就制成了。

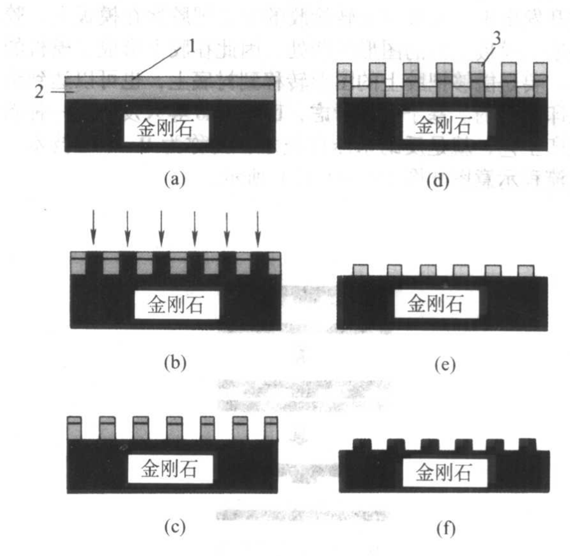


图 19.7-12　金刚石模板制作的工艺流程图

1—ESPACER；2—PMMA；3—铝

在半导体和光学研究中，经常会用到许多具有不规则形状的器件，比如锯齿型或者台阶型等等，压印这些器件图形就需要有专门制作的模板。一般在制作这种模板的时候是在一个衬底上形成光刻胶的图形，然后再用电铸的方法制作金属的模板，图 19.7-13 是采用电铸的方法制作镍金属模板工艺流程图：（a）首先利用合适束流的电子束在胶上曝出具有不规则形状的图形；（b）对 PMMA 胶显影定影后得到图形；（c）然后在光刻胶上电镀镍；（d）这样将镍与胶分离后就得到了镍金属模板。需要说明的是，曝光束流不是随意选择的，只有最优化的束流才能达到制作不规则图形的目的，日本的 Yoshihiko HiRal 等人专门设计了一个计算束流强度的程序解决了这个问题。

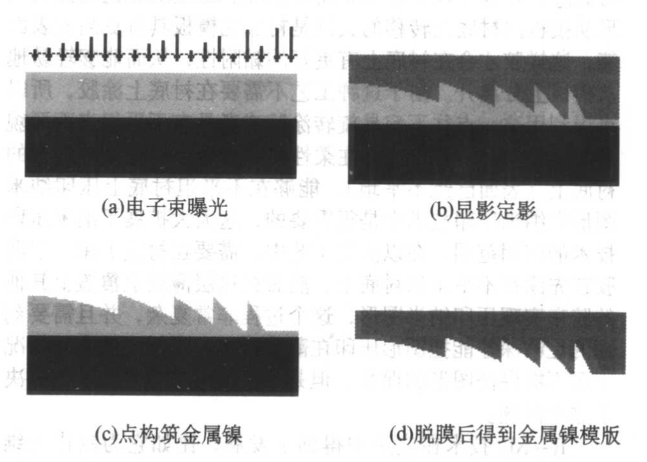


图 19.7-13　制作具有不规则图形模板的工艺流程图

对于几种改进后的纳米压印刻蚀技术的模板的制作可能与传统的 NIL 技术在工艺上也有些差别，如 UV－NIL 技术和



CNP 技术中，模板是透明的（可以透过紫外光和可见光），下面就简单介绍一下这种模板的制作方法。

早先制作这种模板是在玻璃衬底上用光掩模板进行 Cr 和石英的移相刻蚀得到需要的图形，虽然能够得到低于 100 nm的几何图形，但是刻蚀过程中对 Cr 薄层的损伤会使制作模板变得非常困难，因此需要新的制作方法对传统方法进行替代。得克萨斯大学的 T.C.Bailey 等人研究出了新的制作方案。方案之一是用非常薄的 Cr 层（小于 20 nm）作为硬的掩模版，这样电子束曝光以后，图形转移过程中临界尺寸（critical dimension）丢失就会减小。有几个问题需要注意，在电子束曝光过程中，在模板上积累的电荷不能够迅速向周围扩散，在观察模板缺陷的时候没有可以参照的基准材料，但是对于低于 50 nm 的图形，必须要用电子显微镜（SEM）来检查模板的缺陷，因此会受到电荷积累、成像不清晰这个问题的困扰。为了克服这些困难，建立了第二种方案，在固体玻璃上加上一层透明的 ITO（indium tin oxide），就是采用二氧化硅/ITO/6025 图版结构，电子束曝光以后，模板仍然会保持其透光的特性。图 19.7-14 是他们建立的第二中方案的示意图，（a）在玻璃衬底上蒸镀 ITO 和二氧化硅层；（b）用电子束曝光；（c）显影定影，在胶上得到图形；（d）用反应离子束刻蚀后去胶，则得到了透明的模板。

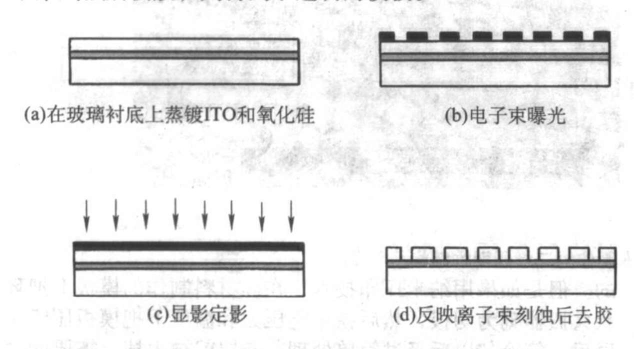


图 19.7-14　透明模板的制作示意图

ITO 的选择在这个方案里面是很重要的，在 SFIL 模板上增加一层 ITO 需要满足一定的材料特性，从模板制作的角度来看，包括以下几个方面：粘附性，压力，电阻系数，表面粗糙度，组成成分，晶体结构，透光及反光性能，还有刻蚀特性。

压印工艺模板的制作是比较复杂的一道工艺，要制作出效果理想的纳米图形，就要首先制作出性能优异的模板。作为纳米压印技术中的基础性环节，模板制作得到了相当的重视。为适应加工不同图形的需要，各种制作压印模板的工艺逐渐丰富到纳米压印技术里面来，给新的模板制作方法的发明提供了借鉴。

（2）光刻胶的选择

在纳米压印技术中，光刻胶的性能是影响压印图形效果的另一个重要因素。由于纳米压印是靠机械压力进行图形的原型复制，所以光刻胶应该在一定的压力下有很好的流动性，否则就会发生在衬底上分布不均匀而导致压印效果变差。一般的光刻胶应该具有下面几个性能：① 聚合物胶可以在外力作用下流动发生形变，即聚合物是非晶态的。选用的光刻胶的初始黏度应该小于 4×10^{-3} Pa·s，这样可以保证在很小的压力下就可以进行压印。对于非晶态聚合物，聚合物链的流动性强烈地依赖于温度，在一定外力下，聚合物的黏性及弹性很大程度上取决于时间。当压印温度比玻璃态转变温度 T_g 高出足够多时，整个聚合物链就能够在压印时间内完全不可逆地流动，这是热压印过程中的理想流体行为。不可逆流动的比例越大，则得到图形的缺陷越少。②聚合物的热膨胀系数和压力收缩系数要小，使聚合物图形在降温撤模后的形变较小。而且聚合物在压印温度下是化学稳定的，在压印过程中保证不发生断键或分解。③ 聚合物胶层相对于衬底要有较高的干法刻蚀选择性，即在反应离子刻蚀中，用聚合物胶层做掩膜来刻蚀基底的时候，选择性要高。

在纳米压印中，应用典型的热塑胶一般压印温度选择在玻璃态转变温度 T_g 以上 70 ~ 80℃。在玻璃转变温度以下，所有的变形来源于原子间距，变形是弹性变形，在很大的温度范围内，这种玻璃态的胶的弹性模量保持不变，胶的变形幅度也不是很大。在玻璃转变温度以上时，会出现橡胶态，在这个状态，它的弹性模量也会变化不大，局部分子链可以移动，但是整体还保持原来的网状结构，当有外力时，会发生较大的变形，但是当外力去除时，它又会恢复原来的形状。当温度继续升高后，进入了流动区，整个体系可以流动，它的流动是靠各个分子链之间的滑动实现的，弹性模量和黏度都变小，变形是不可逆的。这个时候是压印最合适的温度。根据经验值，这个温度应该在玻璃态转变点以上70 ~ 80℃。

PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）是应用最多的压印胶，它是一种常用的电子束抗刻蚀胶，能溶于很多极性和非极性有机溶剂，在涂胶过程中能获得很好的均匀性，这对于图形的无缺陷转移是非常重要的。PMMA 胶是一种非晶态聚合物，它的热膨胀系数为 $5\times10^{-5}\ K^{-1}$，压力收缩系数仅为 $5.5\times10^{-11}\ Pa^{-1}$。而且 PMMA 的相对分子质量分布较宽，低相对分子质量的 PMMA 比高相对分子质量的 PMMA 显示出更好的流体性能，所以 PMMA 对于热压印过程是很好的选择。但在后续的反应离子刻蚀工艺中，由于 PMMA 抗干法刻蚀的能力差，选择性不高，使得反应离子刻蚀后图形的分辨率降低，这是 PMMA 作为热压印胶的最大缺点，因此，人们在试图寻找既适合热压印过程，又有较高的干法刻蚀选择性的新型热压印胶。含有芳香环和环氧基的聚合物化学稳定性高，不容易被反应活性气体离子进攻而断键，并且具有较高的干法刻蚀选择性，如含有芳香环的聚合物 PBM，不仅表现出与 PMMA 胶相当的热压印性能，可压印图形的最小尺寸在 50 nm 以下，而且对 SiO_2 的干法刻蚀选择性在 PMMA 胶对 SiO_2 的干法刻蚀选择性的两倍以上。德国 Microresist Technology 公司开发了一系列含有环氧基的聚合物 mr－I series，用于纳米压印胶的研究。其压印图形的分辨率达到 50 nm，对 SiO_2 的干刻选择性均在 2 以上，明显高于 PMMA 胶。此外，其他类型的抗刻蚀胶也逐渐被应用到热压印技术中，例如法国微电子技术中心的 Gourgon C 等研究了 NEB22 这种电子束抗蚀剂的压印性能，分析了各种压印参数对图形尺寸及残余聚合物均一性的影响，他们发现 NEB22 既具有高的干刻选择性，又表现出很好的可压印性，有可能成为 PMMA 的替代热压印胶。

现在，是开发新型纳米压印用胶的机会。至今研究者所用的胶都不能很好地适应纳米压印的特点。作为纳米压印胶的材料应该具有一个关键的特点，就是当压印后脱模时胶能够很好地从模具中脱离出来，同时又要和衬底很好地结合。现在的商用胶都不能满足这个看来相互矛盾的条件。尽管模板的表面已经用低表面能的物质处理过，但是当模板上有高密度的图形和大的深宽比时，光刻胶还是很容易黏在上面，以至于会在图形上产生比较多的缺陷。如果要将图形转移到衬底上，光刻胶还应该具有一定的抗刻蚀性能。所以，新型胶的出现是纳米压印工艺急需的。

总而言之，要压印效果良好的纳米图形，就要在模板制作和胶的选择上做得更好。只有不断积累经验，才能找到更好的加工手段及制作材料，目前，在这两个方面的研究正在积极地开展，已经取得了初步的成绩。

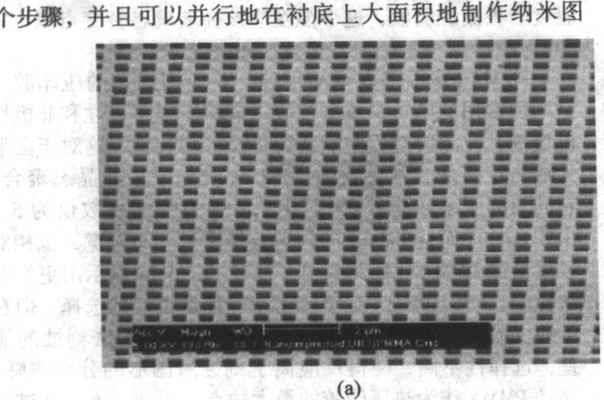
1.3 纳米压印技术的应用

纳米压印技术是制作纳米图形的重要手段，这是由于它自身无可比拟的优越性决定的，目前在各种器件上大规模和大面积的制作精致的纳米图形就能利用纳米压印技术来实现。自从纳米压印技术发明以来，这种技术已经得到了广泛的应用，在光学、磁学、生物、电子等多个领域中发挥了很大的作用。例如利用NIL技术制作Si的纳米器件，还有许多电子学、光学和磁学器件，包括塑性电子学器件，有机薄膜和电子学器件，NLO聚合物纳米结构，高密度量子磁盘，有图案的磁学存储器。利用多层胶的NIL技术制作硅的功能MOSFET器件，在HEMT器件中制作T－gates，等等。下面就介绍一下纳米压印技术在这些方面的应用。

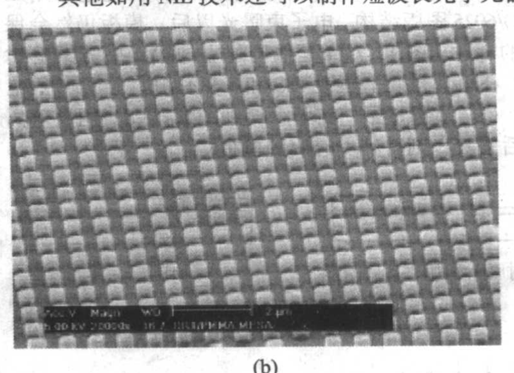
（1）光学方面的应用

纳米压印刻蚀可以节省通常工艺中需要用的电子束曝光这个步骤，并且可以并行地在衬底上大面积地制作纳米图形，因此在绝缘材料上制作大面积的周期性结构器件，如二维光子晶体等，是非常有效的。这些周期性结构可以对光进行各种各样的转换，比如光的非线性等。用制作的周期性结构产生的周期性的调制光场可以在空间中调制非线性光。然而比较明显的是，一般的工艺容易受到光场中衍射和近邻效应的影响，而利用纳米压印技术在NLO胶上制作这些纳米光子图形就不会存在这样的问题。在胶的玻璃态转变温度以上，用一定的压力把预制的模板压印在NLO胶里面，等设备冷却下来以后，将模板与NLO胶分离开，需要的图形就会完整地印刻在胶上。下面的图19.7-15就是Kuzyk M G等人压印出来的周期性微结构。图19.7-15（a）是在DR1－PMMA上压印出来的周期为700 nm的二维孔阵的扫描电镜照片；图（b）是在DR1－PMMA上加工的周期同样为700 nm的二维柱形阵列的扫描电镜照片，显然效果还是非常理想的，包括分辨率及均匀性在内都非常令人满意。

其他如用NIL技术还可以制作短波长光学元器件。在这些制作过程中，有光学性能的聚合物本身就可以用来进行加工，当然，这些聚合物材料的选择要注意它们应该有一定的功能特性。NIL技术很适于制作某些具有临界尺寸的光波导器件，比如聚合物环状共振器。以前，利用电子束刻蚀和干法刻蚀联合加工的聚合物环形共振器在半导体材料领域应用于光通信，而有了纳米压印技术以后，直接利用压印技术就可以制作这种器件。另外，用聚合物材料比用半导体材料具有更多的优越性，表现在薄膜生长更容易，与不同的衬底材料有更好的粘附性，与光纤的耦合更易于实现，另外还由于表面粗糙度引起的散射更小，减少了对微型共振器Q因子的限制。聚合物与波导的耦合系数是衡量器件性能好坏的重要因素，这个系数主要是由聚合物环与波导之间的间隙宽度决定的，这个间隙宽度通常都在100～200 nm之间，要求聚合物的结构具有大约10:1的分辨率，如果依靠传统的干法刻蚀，如反应离子束刻蚀，想实现这个目标将是非常困难的。但是如果用纳米压印技术，在硅材料制作的模板上把环状共振器刻为阴板，然后在一定压力和温度下把模板压印胶层里，等冷却以后经过简单处理，胶层就被去掉，需要的共振器图形就会留在二氧化硅上。为了确信模板能够嵌入聚合物波导中，通常使用HF刻蚀各向异性氧化层法得到基本图案。微型聚合物共振器在大部分情况下需要较高的共振Q因子，而这又是通过对波导表面散射的控制实现的。解决这个问题的方法就是利用胶在合适温度下的热回流性质，首先在胶的玻璃转变温度下把设备（包括已经加工上的胶）加热，加热以后，胶的黏滞性减小、流动性增加，因此在不均匀的区域由于胶的回流，会逐渐趋于均匀。图19.7-16是L.Jay Guo等人制作的波导的模板和压印的微型共振器的扫描电镜照片。高Q因子微型共振器可以应用于光学传感器。纳米压印将会使这种微型共振器的制作更简单，因而可以使其应用领域得到扩大。

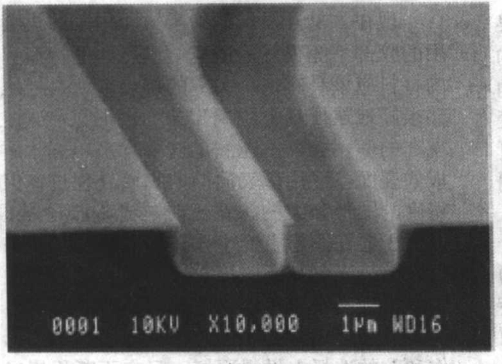


(a)

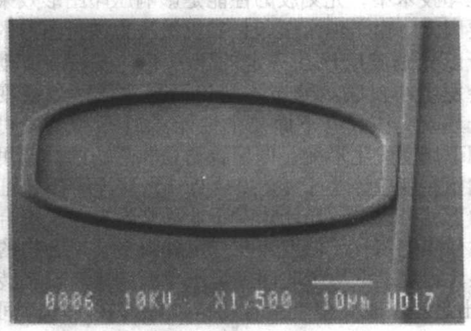


(b)

图19.7-15 用纳米压印技术制作的二维周期性结构



(a) 用来压印波导器件的二氧化硅模板



(b) 直接压印出来的跑道形共振器

图19.7-16 波导模板和压印的微型共振器扫描电镜照片



另外，还可以用纳米压印技术制作光学衍射器件、光学起偏器、高分辨像素 OLED 器件等。

(2) 生物学方面的应用

纳米压印技术另一个重要的舞台是在生物学中，例如加工纳米流体通道，以及一些实验用生物传感器等。到目前为止，许多纳米流体通道元件都是在超净化间里利用光刻、电子束曝光、湿法刻蚀、反应离子刻蚀以及阳极晶片焊接的方法加工的，对许多的研究者来说，这些工艺是比较昂贵和难以实现的，所以要找到一个切实可行的工艺来代替原来的制作工艺。另外，在生物学中，需要很多造价低，并且一次性使用的元件，如在药品和食物检验领域里，生物传感器就是一次性的。还有些元件要求能够比较方便地使用，因为许多情况下，比如对生物学酶进行检验，由于酶的生命周期比较短，需要能够即时进行检验。在聚合物材料上制作这些元件造价低，不易碎，所以很受欢迎。微接触压印和纳米压印就是比较常用的加工手段。

纳米级蛋白质图形的加工是建立在 NIL 和表面化学处理技术基础上的。蛋白质分子在生物学领域中的重要作用是不言而喻的，在微型或纳米器件制备方面可以利用这些纳米级的分子，例如生物传感器、微机电系统（Micro - Electro Mechanical Systems，MEMS）、蛋白质科学中的滤膜工具、药理学及生物学探索。研究蛋白质分子是具有很大困难的，这是因为蛋白质分子比较小，位置不容易确定。把蛋白质分子用图形固定并且仍然保持其特性是一个技术上的挑战，L Jay Guo 等人用 NIL 技术和流性聚合物表面固化做到了这一点，图 19.7-17 是他们对固定在特定图形中的蛋白质分子的荧光分析图像。

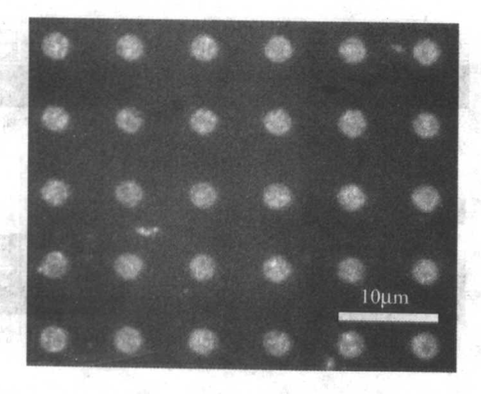


图 19.7-17 具有周期性结构的蛋白质分子荧光分析

可以看出蛋白质分子已经被限制在既定的位置上了。衡量这个技术成功与否的一个关键在于，在有图形的区域分子浓度是不是比较高，而在没有图形的地方分子基本上不会有分布。通过用含氟化合物使硅表面钝化，经过简单的蛋白质分子的浓度测量，证实了这是一个成功的技术。这个技术为半导体工业中，生物微机电系统的制作以及用特定的光学元件精确分析蛋白质分子相互作用和分布提供了有效手段。由于 NIL 技术可以制作精度达到 10 nm 量级，因此，实现单个生物分子的固定也具有很大的可行性。NIL 技术与二氧化硅及玻璃衬底的兼容性拓宽了蛋白质分子固定的应用，使之与 MEMS 以及微流体通道很容易结合起来，并且能够在更大的范围内存在光学像，很容易地实现了分子操纵和测定。这一技术可以应用于生物传感，研究蛋白质和蛋白质、酶与衬底的相互作用，研究细胞黏附性和运动情况，建立基于抗原和抗体束缚在一起的免疫学检测。这在生物学领域是一个非常重要的技术。

纳米压印技术在生物学上的另一个应用是在纳米流体通道上。纳米流体通道主要用途是研究在非常小尺寸下流体输运和分子行为以及对单个分子实行高敏感性监测，生物分子（例如 DNA）在接近分子持续长度（约 50 nm）纳米管道里的相互作用为监测和分离这些大分子提供了手段。然而制作纳米级的流体通道是很困难的，以前的传统方法包括玻璃盖片的阳极粘接法，软弹胶黏结在预先在衬底上制作的纳米沟道上的方法。在前一种方法里面需要使用高温和高电压，大大限制了这种方法的应用，在后一种方法中，弹胶的使用，比如 PDMS 胶，需要纳米沟道的尺寸在不大于 100 nm 的情况下粘接上去，但是由于弹胶具有类似橡胶的行为，会部分甚至全部把沟道堵塞。另外，用热降解材料或者多晶硅的牺牲层刻蚀也可以得到纳米流体通道，但是刻蚀以后需要将牺牲层去掉，这个过程比较复杂，因此也增加了工艺的复杂性。最近还有利用非均匀膜的蒸镀或溅射方法加工的报导，但是存在的问题也是非常复杂以及耗时严重，并且在镀膜过程中条件要严格控制，比较不容易实现。L Jay Guo 等人用改进的纳米压印技术制作纳米流体器件，方法简单可行。他们所做的改进就是在把模具压印到胶层上的过程中，将模具的突出部分不完全压入胶内这样自动形成纳米通道，这个工艺的示意图如图 19.7-18 所示，图（a）制作模板在衬底上图上光刻胶；图（b）将模板部分压入光刻胶；图（c）模板和胶之间就形成了封闭的通道。图 19.7-19 是用这种方法压印出来的微流体通道的扫描电镜图。

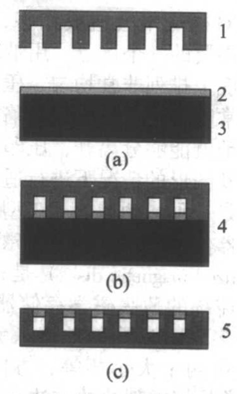


图 19.7-18 用纳米压印技术制作微流体通道工艺流程示意图
1—模版；2—光刻胶；3—衬底；4—压印；5—微流体通道

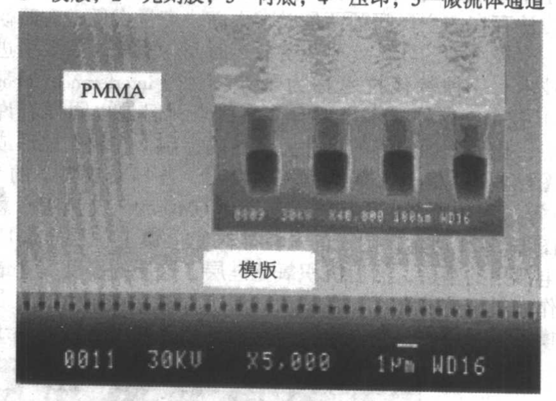


图 19.7-19 微流体通道扫描电镜照片（通道高 500 nm，宽 300 nm）

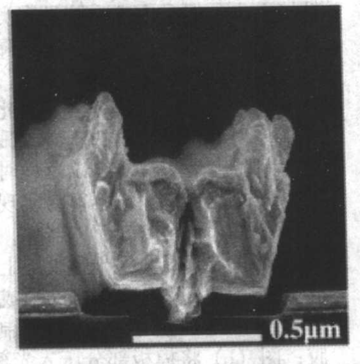
用这种方法制备的纳米流体通道的宽和高都能够很好地控制，依靠模具上图形的尺寸控制通道道的宽，用压入胶层的深度控制通道的高度。

(3) 在半导体和磁学方面的应用

T 型门是一种重要的半导体结构，在信息科学等领域有举足轻重的地位，它通常是应用在高频、低噪声的Ⅲ－Ⅴ族元素材料制造的晶体管中。T 型门的特性一般可以通过减小其尺寸得到改善，以前的制作方法主要是用电子束进行加工，虽然尺寸上可以满足要求，但是与传统的光刻技术相



比，主要问题是速度太慢，而传统的光刻技术在门的尺寸更小化上面临着无法克服的困难，纳米压印技术的出现解决了这些难题，它不仅在尺寸和速度上满足了要求，并且还有造价低这个优点。现在已经用纳米压印技术制造出了门的尺寸在100 nm的金属－氧化物－半导体场效应晶体管 MOSFETs（Metal－Oxide－Semiconductor Field Effect Transistors），还有金属－半导体场效应晶体管 MESFETs（Metal－Semiconductor Field Effect Transistors）及高电子迁移率晶体管 HEMTs（High Electron Mobility Transistors）。在这些器件中，安放在源极和漏极之间的门的尺寸为1.5～2.0 μm，随着纳米压印工艺的发展，这个尺寸现在已经接近1 μm。制作T型门需要注意几个问题：制作技术很容易受到模板的局限，衬底材料比较脆，容易裂开，另外衬底和外延层易损伤。英国的Y. Chen等人用纳米压印技术制作了HEMTs，门的尺寸为150 nm，图19.7-20是欧姆接触金属化的T型门和制作完成的晶体管的照片。



(a) 欧姆接触的金属化的T型门截面的扫描电镜照片　(b) 制作完成的晶体管的照片

图 19.7-20　欧姆接触金属化T型门和制作完成的晶体管照片

纳米压印技术对衬底不会造成伤害，这对脆性很大的Ⅲ－Ⅴ族材料是很重要的一个优点。用纳米压印的方法制作的T型门结构在衬底上排列非常均匀，压印图形的尺寸与设计的图形的尺寸非常吻合，并且图形缺陷很少，压印结束后模板和衬底很容易地就能够分离开，压印过程中留下的残胶可以在不破坏衬底及图形的情况下进行适当处理。这些优点都证明了纳米压印是一种成功的加工T型门的好方法。

除了在半导体器件中应用以外，在磁学方面也有很大的应用，QMDs（quantized magnetic disks）是存储数据的新型磁学器件，它克服了传统的薄膜磁学存储器存储密度的限制。在结构上，它是许多磁畴岛均匀地嵌入无磁性衬底上形成的，每个磁畴岛是由两个大小相等、方向相反的磁子组成的。制作QMDs通常是依靠刻蚀的方法，以前的制作手段是电子束刻蚀，制作的器件的存储密度为65 $Gbit/in^2$，但是这种方法存在的主要问题还是成本太高，产量太低，有时候制作一个极小型的器件就要花费数天时间，因此，需要引进替代技术。一种替代技术称为干涉刻蚀（interference lithography）技术，这种技术虽然有许多优点，但是也同样有许多缺点，比如刻蚀图形的尺寸无法精确控制，在制作柱形或者小图形阵列时，这个问题就尤为突出。普林斯顿大学的Wei Wu等人利用了纳米压印技术来制作QMDs，工艺流程示意图如图19.7-21所示，图a首先在硅衬底上镀上一层金属膜作为电镀用的基层，然后沉积氧化硅层，这层的厚度决定最后制作完成镍柱的高度，在氧化硅层上面旋涂PMMA胶；图b用模板进行压印，制作出圆形孔的阵列，并用氧气等离子体刻蚀残胶；图c为了避免铬被沉积到圆孔的底部，在PMMA表面侧向蒸镀铬；图d用反应离子刻蚀进行氧化硅刻蚀，由于有铬作为掩模，可以进行深度刻蚀；图e电镀金属镍；图f用化学方法抛光，将氧化硅表面去掉，这样就得到了镍金属QMDs。

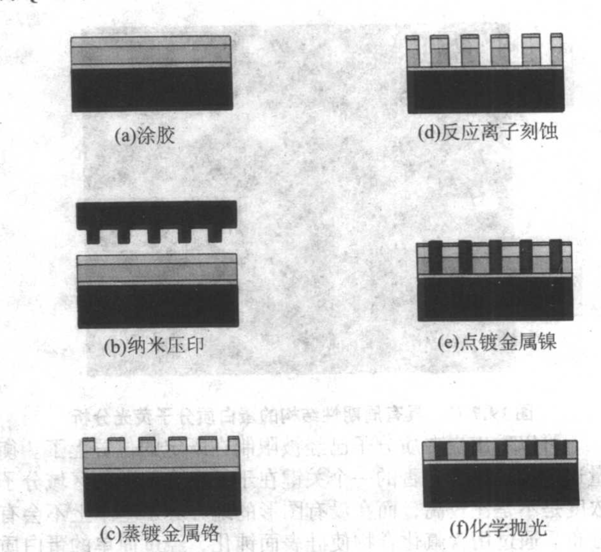
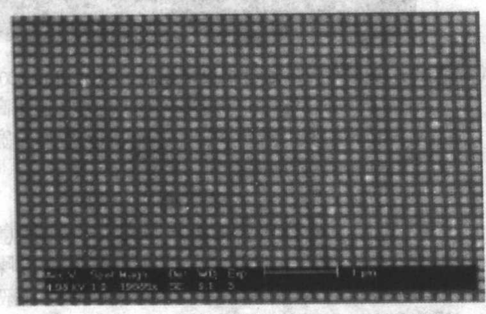
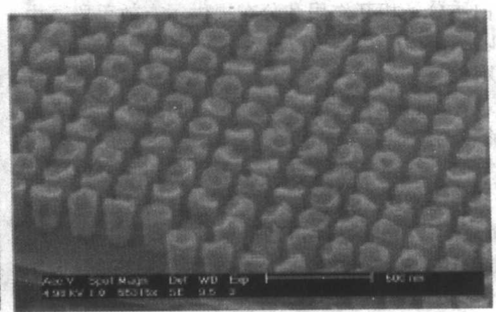


图 19.7-21　制作QMDs过程工艺流程示意图





(a)用NIL技术加工的QMDs的俯视图　(b)丢掉二氧化硅以后的SEM照片

图 19.7-22　QMDS的SEM照片



图 19.7-22（a）是制作出的 QMDs 的俯视图，图 19.7-22（b）中为了能够更清晰地观察到镍柱将二氧化硅层去掉。其中的柱高为 370 nm。电镀镍以后可以用化学方法对柱体进行抛光，去掉二氧化硅层以上多余的镍，这样柱体的顶端就会变得平整。图 19.7-23 是抛光后的扫描电镜照片。用原子力显微镜观察，器件表面的粗糙度不超过 4 nm。

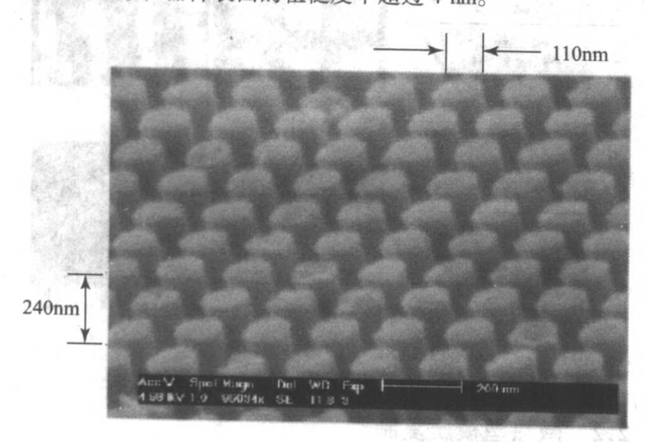


图 19.7-23　化学方法抛光后的 QMDs 的 SEM 照片

现在已经在应用中证实了用纳米压印技术制作出来的大面积、高密度的量子磁盘性能非常不错。随着纳米压印技术的发展，NIL 工艺制作 QMDs 的过程正在逐渐得到简化，成本也越来越低，可以实现大批量制作，因而满足工业及研究的需要。

纳米压印技术还可以在较低温度和压力下压印分子电路，这种分子电路具有记忆的功能，美国加利福尼亚的 G.Y.Jung 及其合作者成功的实现了这个工艺，丰富了纳米压印制作各种器件的工艺，证实了纳米压印作为纳米尺度加工手段的灵活性及可行性。

可以预见的是，在将来的纳米科学研究及工业生产中，纳米压印技术将会得到越来越多的重视，将来可以采用高分辨率低生产率的微加工技术生产模板，然后用压印技术进行大规模生产，许多新的压印工艺的发明也会在越来越多的领域中广泛应用。

2　其他微纳米图形复制技术

图形的微复制工艺能够实现大规模微结构加工，所以有很大的应用价值，在图形微复制工艺中，除了纳米压印技术以外，还有很多其他的微复制技术，如弹性微印章复制（elastic metric stamp）、微热塑模压复制（hot emboss）、微注塑复制（micro injection）等，微复制技术可以应用于很多种材料、聚合物、金属、陶瓷等。下面简单介绍一下这些微复制技术的工艺流程及在各个领域的应用。另外微立体激光成型（laser microstereo lithography）在微加工中也有很大的应用前景，在这一节里也简单介绍一下。

2.1　弹性微印章复制

弹性微印章复制也叫做微接触印刷（Micro Contact Print（μCP）），它是一种软刻蚀（Soft Lithography）技术，软刻蚀技术是一种便利、成本低廉、不采用光学曝光方法来生产微纳尺度图形的刻蚀技术。微印章复制技术有很高的分辨率，可以制作微米甚至到纳米级尺寸的图形。

（1）弹性微印章复制的原理

弹性微印章复制是利用物理接触将弹性印章上有化学或者生物材料的图形转移到硬衬底上。微印章复制的主要工艺流程如图 19.7-24 所示：图（a）首先是微印章的制作，利用传统的微加工技术将图形刻蚀到这种材料的表面。然后将抗蚀胶涂到微印章的表面。图（b）将弹性印章压到衬底的表面，使它与衬底接触良好。图（c）最后将弹性印章与衬底分开，抗蚀胶就留到了衬底并在衬底上形成了与弹性印章表面一样的图形。图（d）可以用刻蚀的方法将图形转移到衬底上，也可以在上一步骤完成后进行沉积剥离来制作图形。

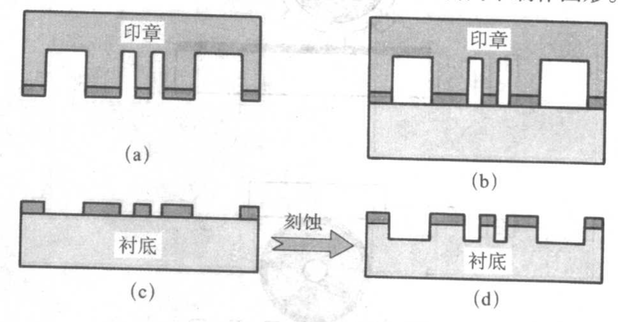


图 19.7-24　微印章复制的工作流程示意图

在生物领域里，很多时候用微印章复制技术只是将化学试剂或者生物材料转移到固体衬底上，那么只需要在印章表面涂上化学或者生物材料，然后将这些材料利用这种技术转移到固体衬底上就可以了。图 19.7-25 是转移这些材料的两种方法，一种是利用微印章表面的图形，将这些材料涂到图形的凸出部分，然后压印到固体衬底上，这样在固体衬底上就形成了这种材料的图形，图形的形状与印章上的图形的突出部分一样；另一种方法是利用微印章上面的沟槽，将所要转移的材料利用旋涂的方式将印章的沟槽填满，并将多余的材料清除掉，当压印后沟槽中的材料就被转移到固体衬底上。

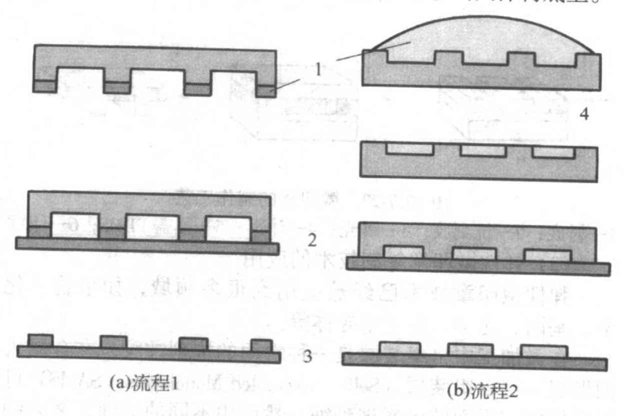


图 19.7-25　微印章复制的两种不同的应用方法

1—涂胶；2—压印；3—移走印章；4—去除多余的胶

微印章技术经过改进后，也可以像纳米压印技术中的 RNIL 一样在曲面上制作图形。如图 19.7-26 所示，如果我们相应地采用曲面的印章或者曲面的衬底，那么就可以在平面上获得连续的重复的图形，或者在曲面衬底上形成图形。

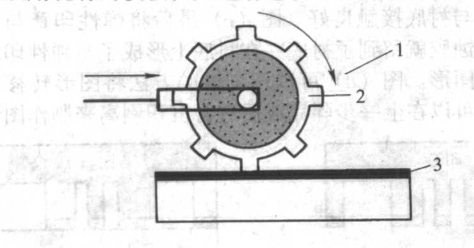
（2）微印章的制作

在微印章复制技术中微印章的制作是很关键的步骤，下面介绍一下微印章的制作过程。微印章材料通常选用 PDMS（polydimethylsiloxane），材料，通常称为硅橡胶，微印章的制作流程如图 19.7-27 所示：

首先要利用一个硬的衬底作为母板，一般用硅就可以，在母板上涂光刻胶，采用光学曝光或其他曝光技术对光刻胶曝光，显影后在光刻胶上制作出图形，将带有图形的模板放到塑料培养皿里面，将 PDMS 硅胶和其固化溶液混合后倒入培养皿，这些混合溶液不用在真空下除氧，PDMS 在室温下固化后在加热到 65℃约 1 h 或者直到这种聚合物坚硬，冷却到室温后小心地将 PDMS 与母板分离，这样微印章就制作成功了。另外，母板的图形可以用传统的微加工技术来制作，



也可以用现有的模板，如透射电镜用的网格等。



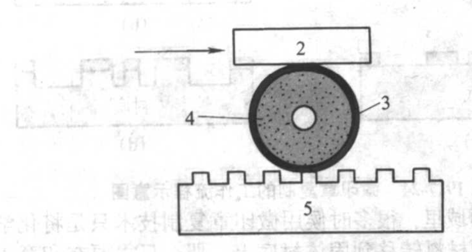
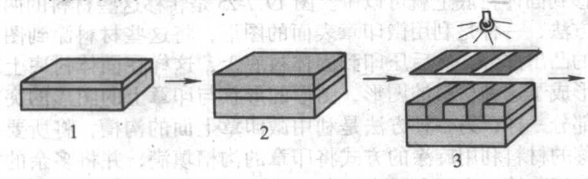


图 19.7-26 曲面衬底和曲面印章的工作原理

1—曲面印章；2—PDMS；3—Au/Ti；4—曲面衬底；5—PDMS



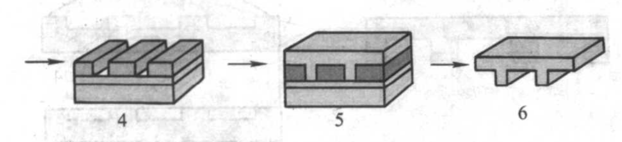


图 19.7-27 微印章的制作工艺

1—衬底；2—抗刻胶；3—曝光；4—显影；5—覆盖 PDMS；6—印章

(3) 弹性微印章复制技术的应用

弹性微印章技术已经被应用到很多领域，如生物、化学、基因、光学、电子半导体等。

在微加工中自组装层是一种常用的抗刻蚀胶，在金属表面形成一层自组装层（Self – Assembled Monolayers（SAMS）可以阻挡住它下面的金属被刻蚀，然后用不同的刻蚀工艺来制作微结构。早在 1994 年 Whitesides 等人就用这种技术在金膜上制作了具有特征尺寸小于 1 μm 的微结构的自组装层，金膜是长在硅片上并且以镍为过渡层。然后用化学刻蚀的方法将图形转移到硅上，后来用这种方法来制作自组装层得到了广泛的应用。

在生物领域的研究中，微弹性印章复制也得到了应用，如用微印章技术复制 DNA、生物分子和蛋白质等到固体衬底上，在衬底上形成固定的微纳尺度的图形。Bernad 等人用微弹性。

印章复制的方法将在固体衬底上制作了具有微观尺度图形阵列的 DNA 分子，为后来的荧光分析等提供了很大的方便，改变了原来用溶液点滴的办法带来的样品分布不均匀的缺点。图 19.7-28 是他们用微印章方法将 DNA 复制到固体衬底上并用荧光和 AFM 进行分析的结果。Lin et al 等人也用微印章复制的方法，将蛋白质固定到生物吸收片上。制作出蛋白质的微结构阵列。

在固体衬底上制作出 DNA 和蛋白质的微结构阵列可以给生物研究带来很大的方便，为该领域的研究提供了一个很好的样品制作方法。另外微印章复制在光学和微电子行业也有很多应用，如制作量子阱、波导和微透镜等，还可以制作纳米线。

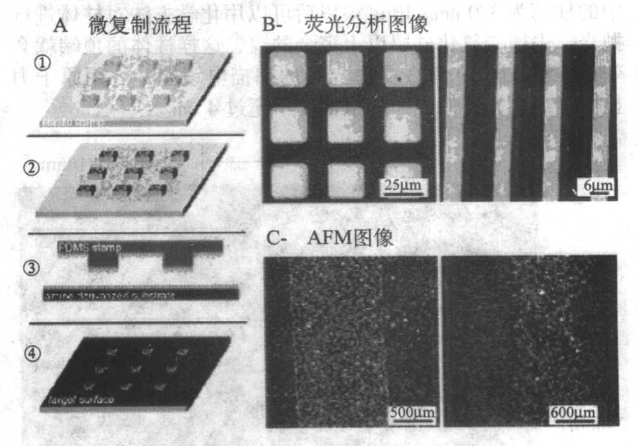


图 19.7-28 用微印章方法将 DNA 复制到固体衬底上并用荧光和 AFM 进行了分析

2.2 微热塑模压复制

(1) 微热塑模压复制的原理（图 19.7-29）

在塑料和聚合物中制作微通道和其他微器件是一个很有发展前景的技术。微热塑模压复制是压印技术中的一种，它适合于在聚合物表面大批量的生产表面微结构的工艺，在微加工和微电子以及集成电路等方面有很大的应用。热塑模压复制的原理与纳米压印技术类似，模压复制的工艺过程是将微复制模具在一定的温度和压力下作用于基板上的热塑性塑料，在其上面产生与模具相对应的微结构，同注射工艺一样，模压必须在真空条件下进行，具有设备相对简单，对模具的影响小，更换方便等特点。塑料材料因为价格低廉，品种多，成为微复制理想的材料。

热压印成型技术是利用聚合物在玻璃化温度以上时粘性减少、流动性增强的性质，在压力作用下使聚合物填充模具上的凹形区域，从而实现将图形转移到聚合物表面的目的，热压印是在微纳尺度下获得并行微复制和纳复制结构图案的一种成本低而速度快的方法，仅需要一个模板就可以多次复制相同的结构，而且复制效果好。热压印微复制的工艺主要步骤如下：①制备模具，模具的制备方法很多，可以用 DEM 技术在硅圆片或石英玻璃上利用感应耦合等离子体刻蚀（ICP：inductively coupled plasma）技术进行高深宽比图形的刻蚀，接着可以通过在模具上微电铸镍而得到镍模具；②升温加压过程，首先将模具和聚合物加热到聚合物的玻璃化温度以上，使聚合物先后达到高弹态和黏流态，这样可减少在模压过程中聚合物的黏性，增加流动性，当达到黏流态时施加外压，可使聚合物填充模具中的凹形区域；③降温减压，温度降低后，聚合物被冷却到玻璃化温度以下而固化成型，然后去除压力，将模具提起，这样就在聚合物上制作出了所需要的图形，然后可以进行后续的加工，如刻蚀等。

在模压工艺中，模压温度、模压压力和时间、脱模温度脱模速度和距离都是决定模压效果好坏的关键因素。对于非结晶塑料来说，只有温度到达其玻璃化温度以上，结晶性塑料则需要达到其熔融温度以上，塑料中的大分子链的链段运动才能充分发展，塑料相应处在高弹态，在较小的压力下，即可迅速发生较大变形，所以非结晶塑料要在 T_g 以上，结晶塑料需要在 T_m 以上。在模压过程中，脱模温度应该低于塑料的 T_g 或 T_m，若脱模温度过高，塑料尚未成型，微结构容易破坏；若温度过低，则增加了不必要的加工周期，在脱模过程中还产生了剪切力。对于一些微结构，例如微米级厚

度的薄壁和孤立的圆柱，容易被剪切力破坏，所以脱模应该在较小的速率下进行，为了容易脱模可以在模具表面涂一层抗粘结层来减小微结构因黏结而造成的缺损和破坏。另外，模压压力也要合理选择，如果压力太小，微结构达不到理想深度，影响图形质量；如果压力太大，则容易破坏模具影响寿命。在模压之前，一般要对塑料板进行压片处理，以提高板材的平整度和根据产品的要求调整板材的厚度。由于模具侧壁垂直的原因，孤立图形和小线宽阳图形在模压过程中相对容易发生脱落，应该通过改进模具制作工艺来提高微复制的质量。

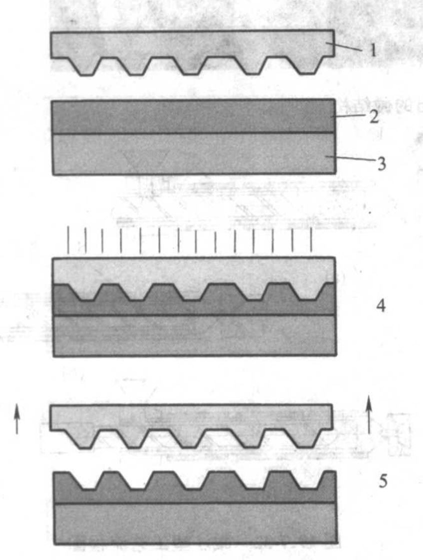


图 19.7-29　微热塑模压复制的原理图

1—用微加工方法制作的硅模版；2—热塑性聚合物；3—硅衬底；4—热压；5—脱模

传统的热压印过程需要将聚合物加热到玻璃化温度以上，然后冷却，由于升温降温过程使得这个工艺的周期比较长，为了缩短周期，有人利用激光可以迅速加热的特点，发明了用激光辅助加热的办法。用脉冲点激光进行加热，用透明的模板压印，这样可以大大缩短压印的周期，但是激光加热的范围比较小（约几个平方毫米的范围 100 nm 厚），不利于在聚合物上压印，也不利于加工微米厚的图形。后来有人采用红外进行加热的方法来解决这个问题，可以在几十毫米范围内进行加热。

如果在模压后采用紫外光照的形式使聚合物固化，那样就可以不用加热装置就能完成压印成型了。

(2) 热塑模压模板的制作

由于热塑模压在工作中需要对模板加一定的压力和温度，所以为了能够保持很好的原型复制能力，对模板也有一定的要求，如高硬度，因为在微复制过程中，由于模板与聚合物要直接物理接触，所以模板的基底材料要有足够高的硬度，在压模和撤模的过程中不容易变形和受损。模板变形会严重影响图形的精确转移，硅是现在最常用的模板材料。也可以利用其他材料，如金属、金刚石等材料，这些材料都具有很好的硬度。N. Roos 等人也尝试用热固性树脂来作为模板的材料，以减少模板的造价。另外热压印时，模板和聚合物需要同时被加热至聚合物的玻璃态温度以上，再施加一定的外力，使聚合物流动成型。因此，模板材料要有低的热膨胀系数和低的压力收缩系数，避免热膨胀程度不同及高压导致的图形变形。在撤模过程中，聚合物和模板材料的相互作用力可能使得少量聚合物黏附到模板上，污染模板，甚至破坏部分模板图案。因此，为了提高压印图形的质量，延长模板的寿命，热压印的模板表面自由能应该尽可能小，具有好的抗黏性能。很多金属的表面能较低，界面张力小，表现出对聚合物的疏水性和化学惰性，即使在高温下聚合物也不容易吸附到模板上。Cr、Ni、Al 是热压印中常用的抗黏层，其中 Ni 是目前实验证明抗黏效果最好的金属保护层。

由于近年来深硅刻蚀技术得到了很大的发展所以热塑模具的制作也变得容易，尤其是具有高深宽比图形的模具（Advanced Silicon Etching Process ASE 工艺），该工艺利用了感应耦合等离子体（Inductively Coupled Plasma，ICP）和侧壁钝化工艺（Sidewall Passivation Process）等技术，可对硅材料进行高深宽比三维微加工，其加工厚度可达几百微米，侧壁垂直度为 90° ± 0.3°，刻蚀速率每分钟可达 2.5 μm。如用深层刻蚀出的硅微结构直接作为模具，由于硅本身较脆，在模压过程中很容易破碎，所以不能利用硅模具进行微结构器件的大批量生产。但可利用该模具对塑料进行小批量加工（小于 10 次）。为了提高热塑模压中模具的强度，一般通过电铸等方法制作金属模具，如镍模具等，这样可以使模具有很好的耐用性和可重复性。

金属模具的制备工艺流程如图 19.7-30 所示。

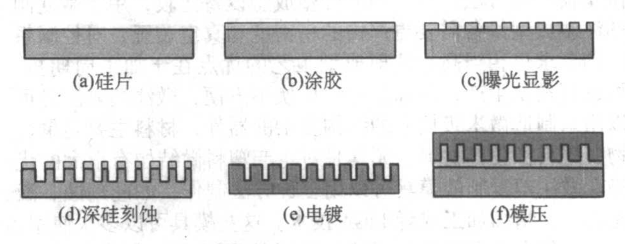


图 19.7-30　金属模具的制备工艺流程图

利用该模具可对塑料进行模压加工，进行塑料产品的批量生产。另外文献中还发明了用激光背面诱导湿法刻蚀（Laser - Induced Backside Wet Etching，LIBWE）的方法来制作模板，可以制作出分辨率为 1 μm 的图形，并用这个模板进行了热塑模压工艺，在硅胶树脂上获得了清晰的网格结构。ICP 制作模板的时候，由于不同面积的图形的刻蚀速度不一样，在同一条件下刻蚀会造成在同一个模板上图形的深度不一样，另外在面积较大的区域会出现微草（micrograss）现象。Y. Zhao 等人用 SOI（Silicon oil insulator）制作出模板压印出大的深宽比的微结构，克服了用 ICP（Inductive Coupled Etching）方法制作热压印模板的这两个缺点。

(3) 微热塑模压复制技术的应用

微热塑模压通常用在塑料和聚合物表面成型。Holger 等人用 LIGA 技术制作出了热塑模压复制的模板，然后在聚碳酸酯（PC）上压印出微结构，来证明微热塑模压可以在 PC 上很好的进行微复制。图 19.7-31 是他们在 PC 上复制出的图形，可以看出这个图形有很大的高宽比。如果在聚合物上成型后，也可以用 liftoff 技术在衬底上制作自组装层。

在光学方面，制作显微透镜也是一个很重要的微结构，N.S.Ong 等人用聚焦离子束在硅上制作了模板，用热塑模压的方法制作了显微透镜阵列，证明了用这种方法制作光学微器件的可行性。

波导在光学研究中占很重要的地位，微观尺度下的波导的制作方法也很多，但是采用热塑模压的方法制作波导可以减少工艺流程。Choi 等人报道了用热塑模压的方法在热固树脂上制作出了光学波导器件，另外许多文献中都成功地利用这种方法来制作波导、传感器。采用热塑模压技术可以在塑料和橡胶上制作微观尺度图形。

在生物方面，可以用热压印的方法制作微生物的生长模板，William P.King 等人在聚合物上制作培养细胞的模板，并观察了细胞在网格状结构的模板上生长的情况，热压印技术为细胞生长的模板制作提供了一个经济实用的方法。

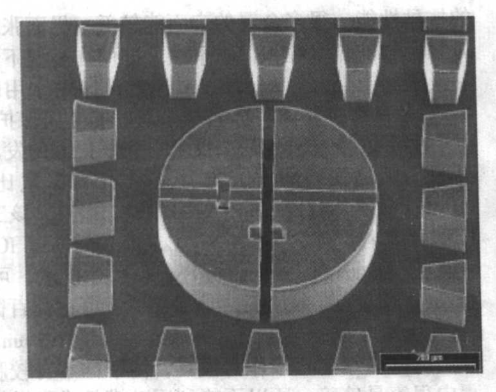
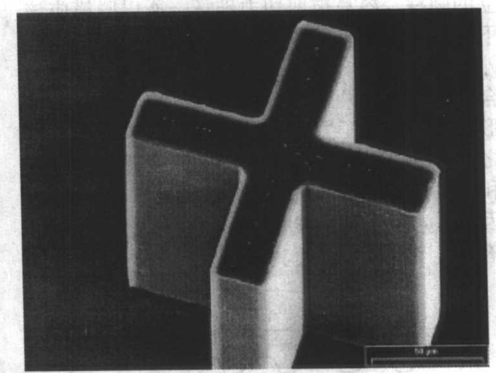



图 19.7-31　在 PC 上热压印复制出的微结构

2.3　微注塑复制

(1) 微注塑复制的原理

微注塑成型（图 19.7-32）是另一种更经济的批量生产微型器件的方法，与普通的注塑成型设备比较，用于微复制的注塑成型设备需要更严格的精密度和真空装置，对控制系统的要求也相当高，注射成型工艺的优点在于加工周期短，可进行批量生产，但加工材料更换不方便，微注塑复制是可以用来制造微米级尺寸的结构复杂的器件，材料主要是聚合物、塑料橡胶等材料，尤其是对生产塑料微结构有很大的优势。微注塑复制的模具可以用多种方法制作，如硅刻蚀、激光加工、精细加工或者 LIGA 技术。这些模具可以多次使用。

高聚合物和橡胶塑料等加热后就可以有一定的流动性，可以直接注入到模具中，然后冷却硬化。对于微注塑有一个很大的障碍就是融化状态的聚合物或者橡胶在冷模具中细小的通道内会快速凝固停止流动，尤其对于微米尺寸，又具有很大的深宽比，这个时候就更难成型了。为了避免这种情况发生，可以采用瞬间加热的办法来解决，对模具进行加热使流体流动填充满模具。另外对于微结构的成型来说，在填充之前必须抽空模型中的空气，以保证结构中不存在气泡，因为成型材料的表面张力较高，气泡不能从材料中溢出。在注射成型工艺中使用的聚合塑料是由颗粒状、粉末状或片状原料加工而成的，成型材料是在注射成型装置的塑化装置中被融化的，然后在黏性状态下被注入模具汇总。用于注射成型的典型材料有聚氯乙烯（PVC）、丙烯腈－丁二烯－苯乙烯（ABS）和聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），注射成型装置可以处理热塑性塑料，硬质塑料和人造橡胶。

有些科学家利用气体或者用水辅助的办法来增强液体在模具中的流动性能，避免了在模具的表面形成冷隔，这种工艺是在原有的工艺基础上在注射口同时注入高压气体或者水。这种工艺可以生产出表面粗糙度好，在大尺寸介面和小尺寸截面相交处不会产生压力。另外，这种工艺比传统的注塑工艺相比，具用力小、节省材料、减轻质量、降低成本等优点。

微注塑复制过程还可以用光固化聚合物来作为给料，这样我们需要用透明的模具，当聚合物被注入到模具中后，可以用光照（如紫外光）的方法可以使聚合物进行固化反应，这样就不需要加热了。

(2) 微注塑成型模板的制作

微注塑的模板和热压印的模板一样可以用传统的微加工方式制作，如电子束曝光、光刻、LIGA 工艺等，以 LIGA 工艺为例来介绍一下模具的制作过程，图 19.7-33 是利用 LIGA 技术制作模板的工艺流程图，图 (a) 用硅片作为硬衬底；图 (b) 在硅片上用旋涂的方式涂光刻胶；图 (c) 曝光显影在光刻胶上得到图形；图 (d) 采用电铸的方法在光刻胶上镀镍；图 (e) 将电铸后的镍金属模具取出就可以用来进行微注塑复制了。

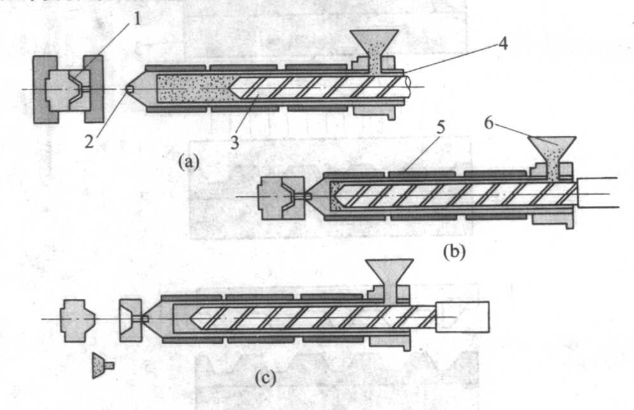


图 19.7-32　微注塑工艺流程图
1—注入工具；2—管口；3—挤压器；4—注入装置；5—加热带；6—漏斗

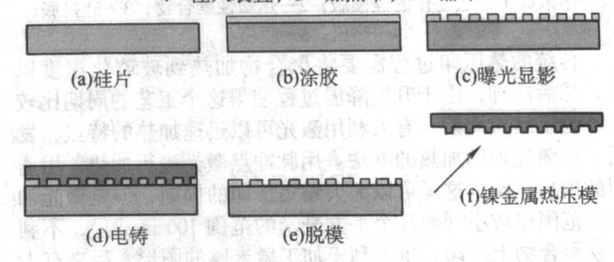


图 19.7-33　采用 LIGA 技术模板的制作工艺

微注塑成型技术在塑料等聚合物里已经得到了很大的应用，除了塑料等聚合物外，它还可以用在其他可以在液态成型的材料里，图 19.7-34 是用这种方法制作的大块非晶材料的微结构。图 (a) 是已经刻有微结构的硅模板；图 (b) 是在硅模板上复制出的大块非晶微结构；图 (c) 是局部放大图，高 20 μm 直径为 10 μm 的圆柱。图 (d) 和图 (e) 是不同结构的图形，可以看到这些结构边缘，经过放大后图 (f) 可以看出有 1 μm 的边缘结构。

(3) 反应注射成型（RIM）

反应注射成形的方法中使用的材料是低黏性的单体，在注射到模具中之前，单体材料在混合室内与一种可溶的有聚合作用的引发剂混合，注射到模型中之后，由此形成的化合物由于聚合作用而变硬，反应注射成型中使用的典型材料是聚氨基甲酸酯。RIM 装置的示意图 19.7-35 所示，两种或两种以上的液体反应物在高压下被注入混合室中，混合室中的剂量要非常精确，同时在反应过程中要始终保持正确的配比值，在较高的压强下，低黏性的材料成分在混合室中获得较高的速度并互相混合，混合物在混合室中反应一段时间后固化。对于聚合物而言，必须考虑成型材料聚合时具有的不可避免的反应性收缩，此收缩可达体积的 20%。同时，模型



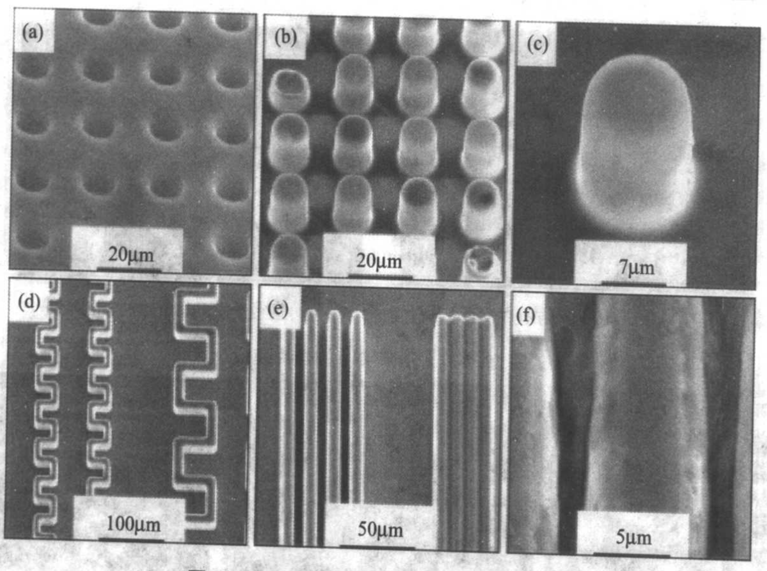


图 19.7-34 大块非晶材料的注塑复制结果

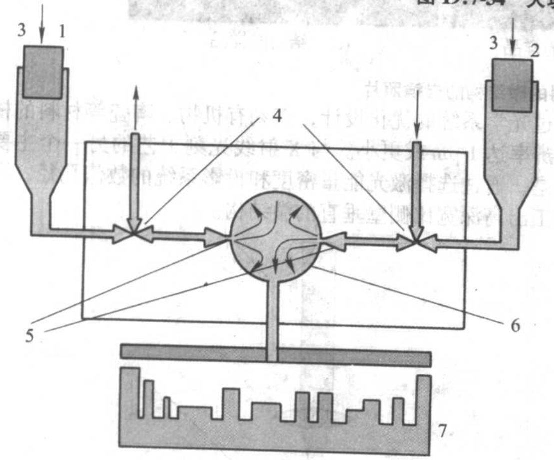


图 19.7-35 反应注塑原理示意图

1—成分 A；2—成分 B；3—高压；4—控制阀；5—进口；6—混合室；7—模型

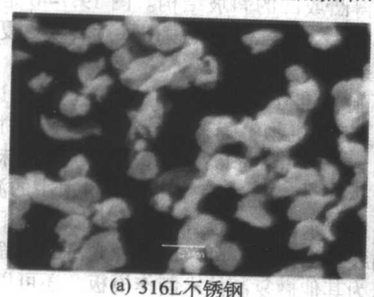
的关联收缩对脱模具有积极的影响，但必须保证反应收缩不会在微结构上引起收缩孔或气泡。在聚合过程中，成型混合物要施加一个恒定的高压以平衡反应收缩，反应收缩引起体积减小时，附加的流体混合物被这个高压推入模型腔体中。

低的注入压强使工艺对模具的机械要求有所降低，所以，用反应注射成型可以相对便宜地进行大批量生产。微型注塑技术还可在工件表面上造出微细结构的工艺，从而为成品提供不同的功能，例如不吸水的特性、减少流动阻力、导光性等。微注塑技术还可以用来制造生物芯片和微通道。实施微型注塑技术需要特殊的加工及模具技术及设备，例如采用外部加热系统（感应发热元件）。其特点有两个：可以实现模腔表面温度的局部控制；可以大幅缩短加热和冷却时间。

（4）粉末微注塑成型复制技术

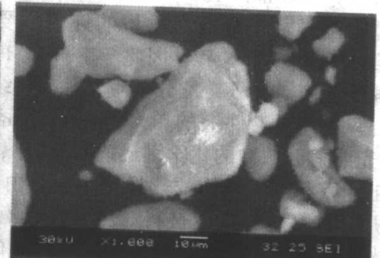
用于微注射成型的材料主要以塑料为主，还有少量的金属，如镍、镍合金和金等，还有很多的金属和陶瓷材料没有应用到微工程中，粉末微注塑技术的发明迎合了这种需要。进行粉末微注塑技术的主要工作原理是将金属或者陶瓷等很细小的粉末，粉末尺寸在微米或纳米级，与一种有机黏结剂混合在一起，形成具有一定流动性的混合物，我们把这些混合物称为给料。将这些给料注入到模具中，在模具中成型。为了使这些金属和陶瓷成型还要对它们进行烧结，在烧结之前要将黏结剂去掉，去黏结剂的方法主要有三种：第一是热熔化方法，即利用有机物在一定温度下会熔化的特点，将成型后的器件加热到一定的温度，这时黏结剂已经融化，但是金属和陶瓷材料远没有达到熔点温度。第二，采用超临界二氧化碳作为溶剂来溶解这些有机物，即在高温高压下使二氧化碳处在超临界状态，将这些器件放到二氧化碳里，有机物就会被溶解掉，一般工作的温度高于 430 K，压力大于 30 MPa。第三种办法就是用接触反应法，即在含有硝酸的气氛下将黏结剂去除掉，这种方法一般用于聚乙醛类黏结剂。有些黏结剂很容易挥发，在很低温度就可以去掉，这样就不用专门去清除黏结剂，因为在烧结温度达到之前，这些有机物已经挥发掉。

Liu 等人，用这种方法对几种材料进行了实验，他们将不锈钢、PZT 和氧化铝做成粉末，然后分别用了 PVA + H_2O、EVA + PW 和 PAN250 + EVA + HDPE 作为黏结剂进行粉末注射成型微复制。图 19.7-36 是他们用的材料粉末的扫描电镜图，图 19.7-37 是用硅作的模具，图 19.7-38 分别是成型后，去除粘结剂和烧结后的不锈钢的微结构的扫描电镜图，并且他们对不同的黏结剂研究后发现 PVA 和 PW + EVA 不适合于这种材料的粉末注射成型，而 PAN250 + EVA + HDPE 对不锈钢材料很合适。



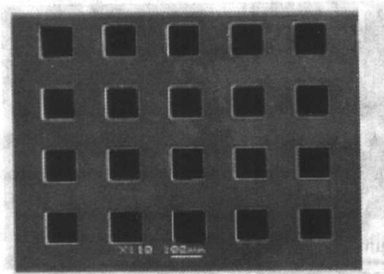
(a) 316L不锈钢

(b) PZT

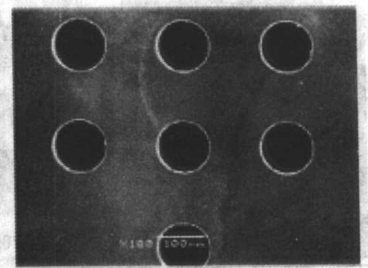


(c) 氧化铝粉末

图 19.7-36 不同粉末的形貌电镜照片图

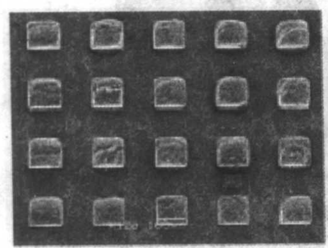


(a)100μm×100μm方孔的阵列

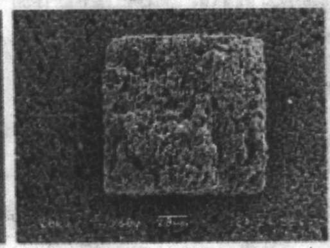


(b)直径为100μm的圆孔的阵列

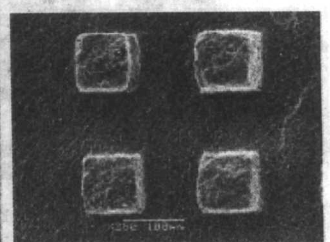
图 19.7-37　用来实验的硅片模板



(a)注塑后的样品



(b)清除黏结剂后的样品



(c)烧结后的样品

图 19.7-38　注塑后的不锈钢材料的微结构的电镜照片

粉末注塑成型技术的发展，使得注塑成型可以应用到更广泛的材料中，使得这些工程材料能够在微电子微机械等领域得到应用，使微技术领域的研究增加了一个新内容。

2.4　微立体激光成型

微立体激光加工技术是利用激光束与物质相互作用的特性对材料（包括金属与非金属）进行切割、焊接、表面处理、打孔及微加工等的一门加工技术。

(1) 激光刻蚀技术

早在20个世纪70年代就有关于使用激光在半导体基片上打孔的研究，报导显示当时有能力在325 μm厚的基片上打出孔径小到12 μm的通孔，深宽比达到26，1981年Anthony在厚330 μm的基片上用脉冲激光打出了10×10的微小通孔阵列，阵列的孔径从15 μm到150 μm。激光技术已经在各个行业得到了广泛的应用。由于激光的特点，它在微加工方面也有很大的应用前景。准分子激光微加工的优势包括加工的高精度特性和低热处理的效果。能够对多种材料实现1 μm的加工，包括有机和无机材料。准分子激光波长短、脉冲能量高、高能量密度加工。可以加工微孔、凹槽、划线，去除微细线绝缘层等，另外还应用到微细平版印刷上。适用于整形外科、陶瓷、聚合体、金属、无机物、半导体等。激光消融刻蚀是利用激光束消融制作微结构，当激光束的能量被材料表面吸收后，材料温度迅速升高达到挥发温度以上，材料会蒸发，这是激光消融用来刻蚀表面材料的机理。准分子激光器是脉冲气体激光器，使用不同组分的混合气体输出不同波长的光，波长范围可以从351 nm到193 nm。对于刻蚀最有用的波长是248 nm（KrF）和193 nm（ArF），由于248 nm光子的能量约5 eV。而有机物里的许多主要键，如C－H、O－H等结合能均小于5 eV，因此248 nm或193 nm紫外激光已足以导致光解。另外，准分子激光脉冲持续时间短（一般约为20 ns），打到工件上的单个脉冲功率密度达几百MW/cm²，激光照射区域内的化学键迅速断裂，热传导时间很短，故对加工侧壁和周围结构的热损伤很小。由于大多数物质，包括有机物、陶瓷和金属材料，对紫外光有着很高的吸收率，激光能量被很薄一层材料所吸收，从而在深度方向可获得很高的加工精度。

准分子激光掩模投影直刻系统示意图如图19.7-39所示。通过光学系统的优化设计，直刻有机物、陶瓷等材料的横向分辨率达1 μm或更小。与X射线光刻工艺的另一个主要区别是，通过选择激光能量密度和投影系统的数值孔径，即可加工出高深宽比侧壁垂直的微结构。

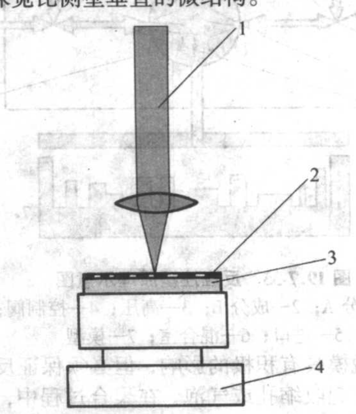


图 19.7-39　激光掩模投影直刻系统

1—激光；2—掩模；3—工件；4—工作台

用CNC系统协调激光脉冲的触发与工件和掩模的运动可制作复杂的立体结构。用光学曝光的方法在镀铬的石英片上制作出图形作为掩模板，将掩模板放在要刻蚀的材料的表面，激光透过掩模板可以直接刻蚀材料，当方孔掩模尺寸不变、激光重复频率不变，而以恒定速度移动工件时，即得斜坡结构。斜坡的角度可通过改变激光脉冲的重复频率或改变工件的运动速度来改变。如果在激光激发的过程中改变工件运动速度，则可得凸或凹的斜坡结构。图19.7-40是激光直刻得到的不同结构。若给工件和掩模引入旋转或更复杂的运动，则可得出复杂的结构来。

对于248 nm脉冲准分子激光，工件上能量密度达0.8～20 J/cm²，足以直刻有机物、陶瓷、金属等大多数材料。若将激光束聚焦至直径为10 μm以下的微光斑，则意味着所需激光焦斑总能量小于20 μJ。现有输出总能量很小的波导KrF激光器就能满足此要求。仔细选择x、y步长，让相邻激光脉冲及相邻扫描线适当重叠，可做出非常光滑的曲面。聚焦激光束直刻可以为其他微复制技术制作模板，还可以直接制作一些器件（图19.7-41）。

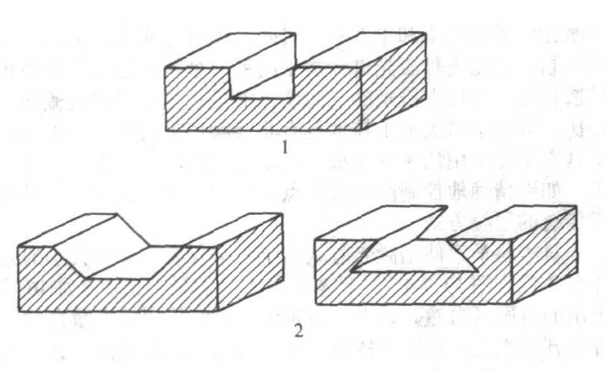


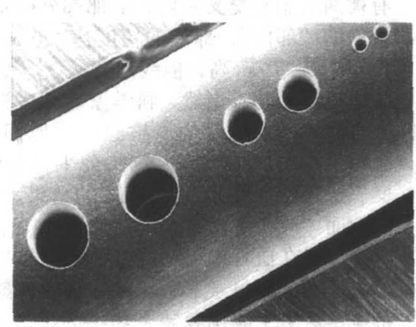
图 19.7-40 激光不同的运动方式刻蚀出的不同结构

1—垂直刻蚀；2—斜坡刻蚀

另外 聚焦激光束还可以进行诱导化学刻蚀。将连续波氩离子激光聚焦，诱导氯气氛下的硅化学刻蚀，通过高度定域的激光微化学反应和精确的激光束扫描技术，可充分利用激光三维加工的柔性制造特征。硅片放在一个不锈钢真空盒里，光束穿过其上面的石英玻璃窗，里边缓速通以氯气，激光诱导氯气刻蚀就可以用来刻蚀硅片了。

(2) 激光辅助化学气相沉积（LCVD）制作三维微结构

在 CVD 工艺里，固态物质从气相通过化学反应沉积到基片表面上或其附近。用激光辅助化学气相沉积（LCVD）来制作三维微结构，是将聚焦激光微光束通过定域加热基片启动并维持 CVD 过程。在沉积过程中，通过移动基片或激光束，将固体结构以很高的分辨率沉积，在塑造几何形状时不受平面投影和平面扫描的局限，能作出复杂几何形状的立体微结构，LCVD 制作三维微结构的装置与激光辅助化学刻



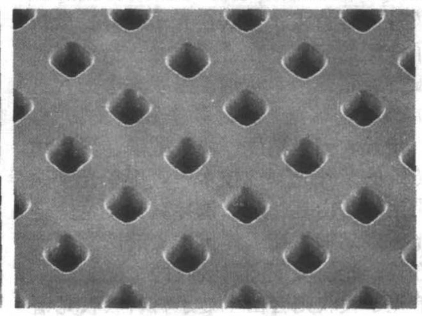


图 19.7-41 用激光直接进行微结构刻蚀的结果图

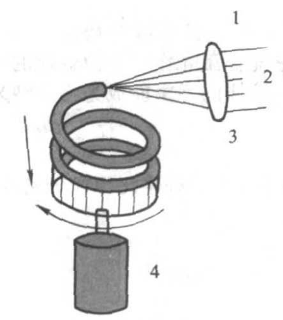
蚀装置类似。LCVD 不锈钢反应器里通以 SiH_4、WF_6 等沉积硅和金属用气体，当制作硅元件时，激光束照射的基片位置发生 SiH_4 分解反应

$$SiH_4\text{（气）} = Si\text{（固）} + 2H_2\text{（气）} \qquad (19.7\text{-}1)$$

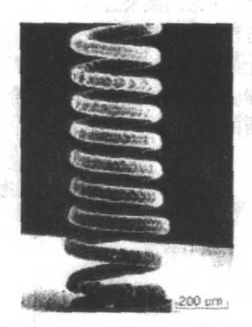
如在硅基体上生长钨，则聚焦激光束照射的表面发生硅减少 WF6 反应

$$2WF_6\text{（气）} - 3Si\text{（固）} = 3W\text{（固）} + 3SiF_4\text{（气）} \qquad (19.7\text{-}2)$$

在硅、钨、铝等生长的过程中，以所需的方式运动工件台，并使激光焦斑运动速度始终与晶体生长速度相同，即可做出所需的微结构。图 19.7-42a 所示弹簧和图 19.7-42b 所示螺线管就是用这方法制作出来的。



(a)LCVD原理示意图



(b)用LCVD法制造出的微弹簧

图 19.7-42 LCVD 制造技术

1—透镜；2—激光；3—角度计；4—马达

另外一种激光立体成型技术是与上面激光直接刻蚀相反，它是采用一种光敏感固化树脂，当这种树脂遇到激光后固化，通过控制样品的三维移动来达到立体成型的效果，图 19.7-43 是用这种方法成型的原理图。

图中 19.7-43a 是微结构在液态容器底部成型，它是靠移动透镜来改变激光的聚焦位置，通过移动水平方向的工作台的来控制图形的形成。这种技术是利用快速原型法的原理，通过一层层的固化树脂来实现三维立体图形的制作。图 19.7-43b 是固定激光的聚焦位置，通过移动工件的衬底来实现层状固化的。图 19.7-44 是采用立体激光三维成型技术制作出的微结构。激光微加工技术已经发展比较迅速，好多厂家和世界大公司已经生产出了用于微加工的设备，并且具有很好的性能。例如美国 RESONETICS 公司，生产大型的准分子激光微加工系统，主要特点是自动化程度高、激光器能量大、稳定性高，以及自动的样品供给设备，非常适合于大批量生产以及高精度科学研究。还有比利时 OPTEC 公司，专门生产准分子激光微加工系统，主要特点是体积小、价格经济、操作灵活，非常适合于科研应用的多变性和小批量工业加工应用。还有很多公司已经生产出和正在研制新型的激光微加工系统。激光微立体成型技术可以应用到很多种材料，如金属、陶瓷、树脂等，有很广阔的应用前景。

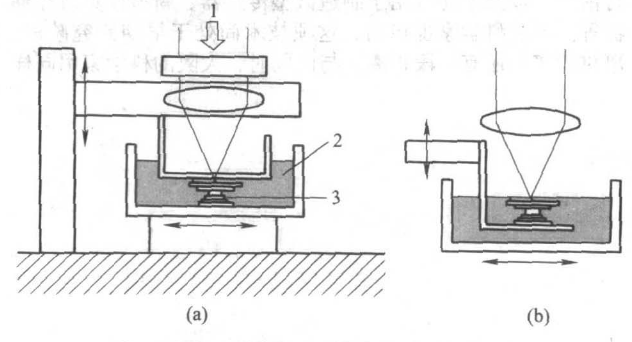


图 19.7-43 三维激光立体成型的工作示意图

1—紫外光；2—液态树脂；3—固化后的树脂

(3) 双光子加工（two - photon stereo - lithography）

双光子三维微细加工使是几年发展起来的新型微细加工技术。飞秒激光双光子聚合是将超短脉冲激光经过高倍显微物镜，聚焦到光敏聚合物材料里利用双光子激发聚合物形成固化，通过控制感光材料的空间移动生成三维立体微细结构，并可实现多层的三维光学高密度信息存储。利用双光子激发所具有的高空间局域性的特点，使材料仅在焦点处很小

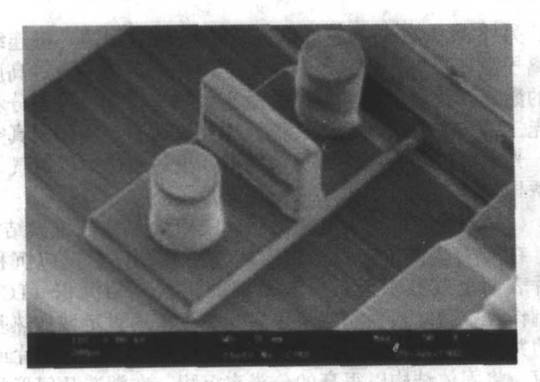


图 19.7-44　用立体激光造型技术制作的微结构

范围内产生双光子吸收。另外，由于它具有一次性直写成型，不需要牺牲层，柔性好等特点，使其在光子器件、微机电系统的加工中得到了广泛的应用。在进行双光子微细加工时影响微器件加工精度的因素很多，从加工系统来考虑，这些因素包括飞秒激光的波长、脉宽、重复频率和激发功率、扫描平台的扫描速度、步长、扫描精度、线性范围、聚焦物镜的数值孔径等。在传统的紫外光刻蚀技术中应用单光子激发原理使光引发剂断裂生成自由基，进而诱导材料发生聚合反应，与其相比，双光子微细加工在工作机理上的区别主要在于对引发剂的激发方式，光引发剂同时吸收两个光子而跃迁到激发态，相应的单光子吸收则会由于处于材料吸收光谱的截止区变得十分微弱。当自由基产生后，聚合反应的情况将取决于自由基的浓度及分布，引发聚合的效率等材料因素。当某处的自由基浓度超过了某一数值的时候，该处的聚合反应就会被引发。在双光子加工过程中，可以通过控制入射激光的激发功率和单点曝光时间实现对曝光点自由基浓度的控制。利用飞秒激光进行加工的另一个特点是与物质的热扩散相比，可以在极短的时间注入能量；与传统的机械加工相比，双光子微细加工技术具有非接触加工的特点，也不需要真空激光采用快速原型法，可以通过移动样品进行立体加工。如果精确地控制激光聚焦点的扫描动作，就可以不局限于传统的层叠方式。

日本科学家使用激光雕刻出了一个仅有红细胞大小的立体公牛像（图 19.7-45）。日本大阪大学的科学家在 8 月 16 日出版的英国《自然》杂志上报告说，他们使用两束激光对一种遇到激光就会凝固的树脂材料进行加工，雕刻出了这个迄今用人工手段制造出的最小的动物雕像。在制造过程中，大阪大学的科学家使用两束激光照射合成树脂溶液，溶液中只有被两束激光交叉照射到的那部分树脂才凝固起来，形成雕塑件的“部件”，部件的精度达 120 nm。虽然这头公牛仅有 10 μm 长、7 μm 高，但线条流畅、造型准确，向右方弯曲的身体充满动感。当然，科学家雕刻这头公牛并不是想在艺术上有何造就，而是为了检验一下他们使用的“双光子光聚合”技术的加工精度。这头公牛是他们对该项技术进行改良、把精确度提高到 120 nm 的结果。科学家不是突发美学兴趣而“改行”做雕塑的，他们这样做是为今后使用纳米技术制造能在血管中移动的“纳米机器”做准备。一名参与这个研究的华裔科学家孙洪波（译音）颇有诗情地说：“我们希望，这个牛能拉着装有药物的车，在血管中运动”。为什么要雕塑出一个牛呢？这是因为牛有很尖的尖角，周身既有平滑部分，又有弯度很大的部分，对制作技术提出了挑战，能完美造出“纳米牛”，也就能造出各样的纳米机器。

科学家表示，他们希望这种技术将来能用于制造极为微

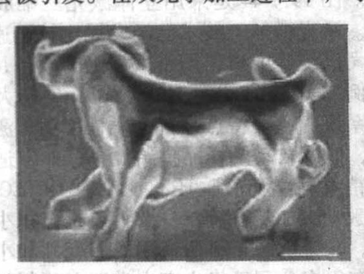
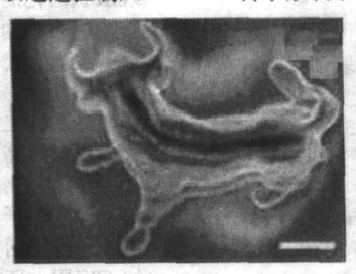




图 19.7-45　日本科学家用激光制作出来的微米公牛

小的医疗器件，这些器件可以在人体的血管中自由通行，进行治疗。该技术还可用于制造微型传感器、新型计算机存储器等。不过科学家也指出，这项技术尚处于早期研究阶段，离付诸实用还有一段距离。与此同时，大阪的科学家用同样的方法已经造出了一个“纳米弹簧”，自然该弹簧也是迄今为止人类制造的最小的弹簧，它能在激光作用下像普通的金属弹簧一样振动，科学家希望，这样的弹簧能成为将来纳米机器的部件。

编写：唐为华（中国科学院物理研究所）



参考文献

1 C Chang, S Sze. ULSI Technology. New York: McGraw - Hill, 1996

2 Michael Quirk, Julian Serda 著. 半导体制造技术. 韩郑生等译. 北京: 电子工业出版社, 2004

3 Stephen A Campbell 著. 微电子制造科学原理与工程技术. 曾莹等译. 北京: 电子工业出版社, 2003

4 (美) 徐泰然著. MEMS 和微系统——设计与制造. 王晓浩等译. 北京: 机械工业出版社, 2004

5 刘明, 谢常青, 王从舜等编著. 微细加工技术. 北京: 化学工业出版社, 2004

6 P Rai - Choudhury, editor. Handbook of Microlithography, Micromaching, and Microfabrication. Volume 1: Microlithography. Bellingham, Washington: SPIE Optical Engineering Press, 1997

7 Michael Köhler. Etching in Microsystem Technology. Translated by Antje Wiegand. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley - VCH, 1999

8 刘广玉, 樊尚春, 周浩敏编著. 微机械电子系统及其应用. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2003

9 P Rai - Choudhury, editor. Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication. Volume 2: Micromachining and Microfabrication. Bellingham, Washington: SPIE Optical Engineering Press, 1997

10 Y. F. Chen, K. W. Peng, Z. Cui, "A lift - off process for high resolution patterns using PMMA/LOR resist stack", Microelectron. Eng. 73/74, 278 (2004)

11 Shih - Chia Chang and Jeffrey M. Kempisty, "Lift - off Methods for MEMS Devices", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 729, u2. 3 (2002)

12 Mark A. McCord, Michael J. Rook, in: R. Rai - choudhury (Ed.), Handbook of Microlithography, Micromachining and microfabrication, vol. 1: Microlithography, SPIE Optical Engineering press, Washington, 1997

13 Shazia Yasin, D. G. Hasko, and H. Ahmed, "Fabrication of < 5nm width lines in poly (methylmethacrylate) resist using a water: isopropyl alcohol developer and ultrasonically - assisted development," Appl. Phys. Lett. 78, 2760 (2001)

14 D. R. S. Cumming, S. Thoms, S. P. Beaumont, and J. M. R. Weaver, "Fabrication of 3nm wires using 100keV electron - beam lithography and poly (methyl methacrylate) resist", Appl. Phys. Lett. 68, 322 (1996)

15 F. J. Pantenburg, S. Achenbach, and J. Mohr, "Influence of developer temperature and resist material on the structure quality in deep X - ray lithography", J. Vac. Sci. Technol. B (16), 3547 (1998)

16 M. J.. Rooks, E. Kratschmer, R. Viswanahan, J. Katine, R. E. Fontana, Jr., and S. A. MacDonald, "Low stress development of poly (methylmethacrylate) for high aspect ratio structures", J. Vac. Sci. Technol. B (20), 2937 (2002)

17 W. C. Hu, K. Sarveswaran, M. Lieberman, and G. H. Bernstein, "Sub - 10 nm electron beam lithography using cold development of Poly (methylmethacrylate), J. Vac. Sci. Technol. B22 (4), 1711 (2004)

18 刘明, 陈宝钦, 梁俊厚, 李友, 徐连生, 张建宏, 张卫红, "电子束曝光技术发展动态", 微电子学 30 (2), 116 (2000)

19 H. Namatsu, T. Yamaguchi, M. Nagase, K. Yamazaki, and K. Kurihara, "Nano - patterning of a hydrogen Silsesquioxane resist with reduced line width fluctuations", Microelectron. Eng. 41 - 42, 331 (1998)

20 H. Namatsu, Y. watanabe, K. Yamazaki, T. Yamaguchi, M. Nagase, Y. Ono, A. Fujiwara, and S. Horiguchi, "Fabrication of Si single - electron transistors with precise dimensions by electron - beam nanolithography", J. Vac. Sci. Technol. B 21 (1), 1 (2003)

21 A. A. G. Driskill - Smith, J. A. Katine, D. P. Druist, K. Y. Lee, R. C. Tiberio, A. Chiu, "Electron - beam lithography for the magnetic recording Industry: fabrication of nanoscale (10 nm) thin - film read heads", Microelecton. Eng. 73 - 74, 547 (2004)

22 Michael J. Word, Iiesanmi Adesida, and Paul R. Berger, "Nanometer - period gratings in hydrogen silsesquioxane fabricated by electron beam lithography", J. Vac. Sci. Technol. B 21 (6), L12 (2003)

23 Y. Chen, D. Macintyre, E. Boyd, D. Moran, I. Thayne, and S. Thoms, "Fabrication of high electron mobility transistors with T - gates by nanoimprint lithography", J. Vac. Sci. Technol. B 20 (6), 2887 (2002)

24 Y. F. Chen, K. W. Peng, Z. Cui, "A lift - off process for high resolution patterns using PMMA/LOR resist stack", Microelectron. Eng. 73 - 74, 278 (2004)

25 S. - Y. Lee, and D. He, "Simultaneous dose modification for balanced e - beam proximity connection minimizing CD error", Microelectron. Eng. 69, 47 (2003)

26 S. - Y. Lee, J. Laddha, "Application of neural network to enhancing accuracy of e - beam proximity effect correction", Microelectron. Eng. 53, 317 (2000)

27 顾文琪. 电子束曝光技术的发展方向: 第十二届全国电子束、离子束、光子束学术年会. 北京, 2003, 26

28 J. A. Liddle, Lloyd R. Harriott, A. E. Novembre and, W. K. Waskiewicz, "SCALPEL: a projection electron - beam approach to sub - optical lithography", White Paper, 12 - 1999, Bell Lab, Lucent Technologies

29 R. S. Dhaliwal, W. A. Enichen, S. D. Golladay, M. S. Gordon, R. A. Kendall, J. E. Lieberman, H. C. Pfeiffer, D. J. Pinckney, C. F. Robinson, J. D. Rockrohr, W. Stickel, and E. V. Tressler, "PREVAIL - Electron projection technology approach for next - generation lithography", IBM J. R&D Advanced Semiconductor Lithography 45 (5), 615 (2001)

30 X. Chen, R. Wang, N. Yao, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, R. W. Bruce, Foreign object damage in a thermal barrier system: mechanisms and simulations, Materials Science and Engineering, A352 (2003) 221 - 231

31 Yong - Qi Fu, Ngoi Kok, Ann Bryan, Microfabrication of microlens array by focused ion beam, Microelectronic Engineer-

ing 54 (2000) 211 - 221

32 Fu Yongqi, Ngoi Kok, Ann Bryan, Investigation of 3D microfabrication characteristics by focused ion beam technology in silicon, Journal of Materials Processing Technology 104 (2000) 44 - 47

33 J. Lohau, A. Moser, C. T. Rettner, M. E. Best, and B. D. Terris, Writing and reading perpendicular magnetic recording media patterned by a focused ion beam, Appl. Phys. Lett., 78 (7), 12 February 2001, 990 - 992

34 Kazuyuki Koike, Hideo Matsuyama, Yoshiyuki Hirayama, Kiwamu Tanahashi, Takashi Kanemura, Osamu Kitakami, Yutaka Shimada, Magnetic blick arry for patterned magnetic media, Appl. Phys. Lett., 78 (6), 5 February 2001, 784 - 786

35 A. Lugstein, B. Basnar, and E. Bertagnolli, Size and site controlled Ga nanodots on GaAs seeded by focused ion beams. J. Vac. Sci. Technol. B 22 (3) May/Jun 2004, 888 - 892

36 Ning Yu, Andreas A. Polycarpou, Use of the focused ion beam technique to produce a sharp spherical diamond indenter for sub - 10 nm nanoindentation measurements, J. Vac. Sci. Technol. B 22 (2) Mar/Apr 2004, 668 - 672

37 T. T. sheng, G. P. Goh, C. H. Tung et al. Precision transmission electron microscopy sample preparation using a focused ion beam by extraction method. J. Vac. Sci. Technol. B 15 (3), May/Jun 1997, 610 - 613

38 S. G. Johnson, S. Fan, P. R. Villeneuve , J. D. Joannopouloset al. Guided modes in photonic crystal slabs, Phys. Rev B 1999, 60: 5751 - 5758

39 S. Y. Lin, E. Chow, V. Hietala et al. Experimental Demonstration of Guiding and Bending of Electromagnetic Waves in a Photonic Crystal, Science, 1998, 282: 274 - 276

40 K. Wang, P. Filloux, N. Paraire, P. Roca i Cabarrocas, P. Bulkin, Two - dimensional photonic crystals by focused - ion - beam etching of multilay membranes, J. Vac. Sci. Technol. B 21 (3), May/Jun 2003, 966 - 969

41 Yunze Long, Zhaojia Chen, Yongjun Ma. Electrical conductivity of hollow polyaniline microspheres synthesized by a self - assembly method. Appl. Phys. Lett., 84 (12) 22 March 2004, 2205 - 2207

42 L. W. chen and Y. L. Wang, Operation of a single column focused ion/electron beam system based on a dual ion/electron source, Appl. Phys. Lett., 73 (15), 12 October 1998, 2212 - 2214

43 B. L. sheu and Y. L. Wang, Emission properties of a dual ion/electron source based on Au - In alloy, Appl. Phys. Lett., 80 (8), 25 February 2002, 1480 - 1482

44 Andrei Stanishevsky, Klaus Edinger, Jon Orloff, John Melngailis, Diane Stewart, Alvina Williams, Richard Clark, Testing new chemistries for mask repair with focused ion beam gas assisted etching, J. Vac. Sci. Technol. B 21 (6), Nov/Dec 2003, 3067 - 3071

45 Jiali Li, Derek S, Claran M et al. Ion - beam sculpting at nanometer length scales. Nature, 2001, 412 (12): 166 - 169

46 Zhaohui Cheng, Tetsuo S, Masanori T et al. Development of ion and electron dual focused beam apparatus for high spatial resolution three - dimensional microanalysis of solid materials, J. Vac. Sci. Technol. B 16 (4), Jul/Aug 1998, 2473 - 2478

47 A. kuller, W. Eck, V. Stadler et al. Nanostructuring of silicon by electron - beam lithography of self - assembled hydroxybiphenyl monolayers, Appl. Phys. Lett., 82 (21) 26 May 2003, 3776 - 3778

48 T. Watanabe, H. Kinoshita, H. Nii er al. Development of the large field extrem ultraviolet lithography camera, J. Vac. Sci. Technol. B 18 (6), Nov/Dec 2000, 2905 - 2910

49 Brian F, Henry R, Richard T et al. Bilayer, nanoimprint lithography, J. Vac. Sci. Technol. B 18 (4), Jul/Aug 2000, 1866 - 1873

50 Zhaoning Yu, Lei Chen, Wei Wu et al. Fabrication of nanoscale gratings with reduced line edge roughness using nanoimprint lithography, J. Vac. Sci. Technol. B 21 (5) Sep/Oct 2003, 2089 - 2092

51 E. S. Sadki, S. Ooi, K. Hirata, Focused - ion - beam - induced deposition of superconducting nanowires, Appl. Phys. Lett., 85 (25) 20 Dec 2004, 6206 - 6208

52 A. Hiraya, K. Yoshida, S. Yagi et al., Undulators at HiSOR - a compact race track - type ring, Journal of Synchrotron Radiation, 5: 445 (1998)

53 J. Feldhaus, J. Krzywinski, E. L. Saldin, et al., The VUV FEL project at DESY: Plans for improving the photon beam characteristics by feedback and seeding, Institute of Physics Conference Series 159: 553 (1999)

54 R. Bonifacio, W. A. Barletta, Towards X - ray free electron lasers, New York: Woodbury, 1997

55 G. K. Shenoy, J. W. Lewellen, D. M. Shu, et al., Variable - period undulators as synchrotron radiation sources, Journal of Synchrotron Radiation, 10: 205 (2003)

56 J. Feldhaus, B. Sonntag, Synchrotron Radiation News, 11: 14 (1998)

57 Als - AlsNielsen, D. McMorrow, Elements of modern X - ray physics. New York: Wiley, 2000

58 马礼敦，杨家福主编．同步辐射应用概论．上海：复旦大学出版社，2001

59 马礼敦．近代X射线多晶体衍射 - 实验技术与数据处理．北京：化学工业出版社，2004

60 Y. Iba, F. Kumasaka, M. Yamabe, Pattern fabrication technique for Ta - Ge amorphous X - ray absorber on a SiC membrane by inductively coupled plasma, Japanese Journal of Applied Physics Part 1 - Regular Papers Short Notes & Review Papers, 38: 2164 (1999)

61 T. Tsuchizawa, C. Takahashi, M. Shimada, et al., Fine pattern fabrication of alpha - type Ta on a membrane for X - ray mask absorber using ECR ion stream etching, Microelectronic Engineering, 53: 595 (2000)

62 Y. Iba, T. Taguchi, T. Iizuka, et al., High - performance X - ray mask fabrication using TaGeN absorber and dummy pattern method for sub - 100nm proximity lithography, Japanese Journal of Applied Physics Part 2 - Letter, 40: 410 (2001).

63 S. Tsuboi, M. Seki, S. Kotsuji, et al., Low - stress sputtered chromium - nitride hardmasks and their etching characteristics for X - ray mask fabrication, NEC Reseasrch & Development, 39: 127 (1998)

64 T. Lee, S. Lee, J. Ahn, Development of X - ray mask fabrication process using W - sputtering, Metals and Materials



-Korea, 3: 272 (1997)

65 K. D. Cummings, W. J. Dauksher, W. A. Johnson, et al., Optimization of the refractory x-ray mask fabrication sequence, Journal of Vacuum Science & Technology B, 14: 4323 (1996)

66 金春水, 曹健林. 软 X 射线投影光刻及其发展, 物理, 22: 3 (1997)

67 C. K. Malek, V. Aile, Applications of LIGA technology to precision manufacturing of high-aspect-ratio micro-component and -systems: a review, Microelectronics Journal 35: 131 (2004)

68 W. Menz, J. MoHr, O. Paul, Microsystem Technology, wiley-VCH, 2001.

69 L. Wang, Y. M. Desta, R. K. Fettig, et al., High resolution X-ray mask fabrication by a 100 KeV electron-beam lithography system, Journal of Micromechanics and Microengineering, 14: 722 (2004).

70 K. Fujii, K. Suzuki, Y. Matsui, Optimum phase condition for low-contrast X-ray masks, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 38: 7076 (1999)

71 K. Kitamura, H. Yabe, S. Ami, et al., Stress stability of W-Ti X-ray absorber in patterning process, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 38: 7080 (1999).

72 S. Uchiyama, M. Oda, T. Matsuda, et al., X-ray mask fabrication using new membrane process techniques, Japanese Journal of Applied Physics part 1-Regular Papers Short Notes & Review Paper, 36: 7580 (1997).

73 S. suboi, S. Kotsuji, T. Yoshihara, et al., Low-stress sputtered chromium-nitride hardmasks for x-ray mask fabrication, Journal of Vacuum Science & Technology B, 15: 2228 (1997)

74 G. W. Reynolds, J. W. Taylor, Factors Contributing to Sidewal Roughness in a Positive-tone, Chemically Amplifie Resist Exposed by X-ray Lithography, Journal of Vacuum Science & Technology B 17: 334 (1999)

75 T. Bailey, B. J. Choi, M. Colburn, M. Meissl, S. Shaya, J. G. Ekerdt, S. V. Sreenivasan, and C. G. Willson, Step and flash imprint lithography: Template surface treatment and defect analysis, J. Vac. Sci. Technol. B 18 (2000) 3572

76 L Jay Guo, Recent progress in nanoimprint technology and its applications J. Phys. D: Appl. phys. 37 (2004) R123-141

77 Xing Cheng, L Jay Guo, A combined-nanoimprint-and-photolithographypatterning technique, Microeletronic Engineering 71 (2004) 277-282

78 X. D. Huang, L. -R. Bao, X. Cheng, L. J. Guo, and S. W. Panga) A. F. Yee, Reversal imprinting by transferring polymer from mold to substrate, J. Vac. Sci. Tecnol. B 20 (6) (2002) 2872-2876

79 L. R. Bao, X. Cheng X. D. Huang L Jay Guo, S. W. Pang A. F. Yee, Nanoimprinting over topography and multilayer three-dimensional printing, J. Vac. Sci. Tecnol. B 20 (6) (2002) 2881-2886

80 Wei Zhang, Stephen Y. Chou, Multilevel nanoimprint lithography with submicron alignment over 4 in. Si wafers, Appl. Phys. Lett. 79. 845 (2001)

81 Dahl-Young Khang and Hong H. Lee, Room-temperature imprint lithography by solvent vapor treatment, Appl. Phys. Lett. 76. 870-872 (2000)

82 S. Matsui, Y. Igaku, H. Ishigaki J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, H. Namatsu, M. Komuro, Room-temperature nanoimprint and nanotransfer printing using hydrogen silsequioxane, J. Vac. Sci. Technol. B 21 (2003) 688

83 Dahl-Young Khang, Hyewon Kang, Tae-Il Kim, and Hong H. Lee, Low-Pressure Nanoimprint Lithography, Nano lett. 4. 633-637 (2004)

84 Mingtao Li, Lei Chen and Stephen Y. Chou, Direct three-dimensional patterning using nanoimprint lithography, Appl. Phys. Lett. 78. 3322 (2001)

85 S. Matsui, Y. Igaku, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, M. Komuro, H. Hiroshima, Room temperature replication in spin on glass by nanoimprint technology, J. Vac. Sci. Tecnol. B 19 (6) (2001) 2801-2805

86 Matthew Colburn, Annette Grot, Byung Jin Choi, Marie Amistoso, Todd Bailey, S. V. Sreenivasan, John G. Ekerdt, and C. Grant Willson, Patterning nonflat substrates with a low pressure, room temperature, imprint lithography process, J. Vac. Sci. Technol. B 19 (2001) 2162

87 W. J. Dauksher, K. J. Nordquist, D. P. Mancini, D. J. Resnick, J. H. Baker, A. E. Hooper, A. A. Talin, T. C. Bailey, A. M. Lemonds, S. V. Sreenivasan, J. G. Ekerdt, and C. G. Willson, Characterization of and imprint results using indium tin oxide-based step and flash imprint lithography templates, J. Vac. Sci. Tecnol. B 20 (2002) 2857-2861

88 Jun Taniguchi, Yuji Tokano, IwaoMiyamoto, Masanori Komuro and Hiroshi Hiroshima, Kazuhiko Kobayashi, Takeshi Miyazaki and Hideyuki Ohyi, Preparation of Diamond Mold Using Electron Beam Lithography for Application to Nanoimprint Lithography, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 7070

89 Jun Taniguchi, Yuji Tokano, IwaoMiyamoto, Masanori Komuro and Hiroshi Hiroshima, Diamond nanoimprint lithography, Nanotechnology, 13 (2002) 592-596

90 M. Otto, M. Bender, B. Hadam, B. Spangenberg, H. Kurz, Characterization and application of a UV-based imprint technique, Microelectronic Engineering 57-58 (2001) 361-366

91 Yoshihiko Hirai, Satoshi Harada, Hisao Kikuta, and Yoshio Tanaka Masato Okano, Satoshi Isaka and Michio Kobayasi, Imprint lithography for curved cross-sectional structure using replicated Ni mold, J. Vac. Sci. Tecnol. B 20 (6) (2002) 2867-2871

92 Yoshihiko Hirai, Masaki Fujiwara, Takahiro Okuno, and Yoshio Tanaka, Masataka Endo, Sigeo Irie, Kazuo Nakagawa, and Masaru Sasago, Study of the resist deformation in nanoimprint lithography, J. Vac. Sci. Tecnol. B 19 (6) (2001) 2811-2815

93 H-C. Scheer, H. Schulz, A contribution to the flow behaviour of thin polymer films during hot embossing lithography, Microelectronic Engineering 56 (2001) 311-332

94 D. J. Resnick, W. J. Dauksher, D. Mancini, K. J. Nordquist, T. C. Bailey, S. Johnson, N. Stacey, J. G. Ekerdt, C. G. Willson S. V. Sreenivasan and N. Schumaker, Imprint lithography for integrated circuit fabrication, J. Vac. Sci. Tecnol. B 21 (6) (2003) 2624-2631



95 Y. Chen, D. Macintyre, E. Boyd, D. Moran, I. Thayne, and S. Thoms, Fabrication of high electron mobility transistors with T - gates by nanoimprint lithography, J. Vac. Sci. Tecnol. B 20 (6) (2002) 2887 - 2890

96 Chung - Yen Chao, L Jay Guo, Biochemical sensors based on polymer microrings with sharp asymmetrical resonance, Appl. Phys. Lett. 83, 1527 (2003)

97 Toshiaki Hattori, Tomoaki Shibata, Sinji Onodera, and Toshikuni Kaino, Fabrication of refractive index grating into zo - dye - containing polymer films by irreversible photoinduced bleaching, J. Appl. Phys. 87. 3240 - 3244 (2000)

98 Han Cao, Zhaoning Yu, Jian Wang, Jonas O. Tegenfeldt, Robert H. Austin, Erli Chen, Wei Wu, Stephen Y. Chou, Fabrication of 10 nm enclosed nanofluidic channels, Appl. Phys. Lett. 81. 174 (2002)

99 Robert W. Boyd and John E. Heebner, Sensitive disk resonator photonic biosensor, Appl. Opt. 40. 5742 - 5747 (2001)

100 J. Damon Hoff, Li - Jing Cheng, Edgar Meyholfer, L. Jay Guo, and Alan J. Hunt, Nanoscale Protein Patterning by Imprint Lithography, Nano lett. 4. 853 - 857 (2004)

101 Wanli Li, Jonas O Tegenfeldt1, Lei Chen, Robert H Austin, Stephen Y Chou, PaulA Kohl, Jeff Krotine and James C Sturm, Sacrificial polymers for nanofluidic channels in biological applications Nanotechnology 14 (2003) 578 - 583

102 Han Cao, Jonas O. Tegenfeldt and Robert H. Austin, Stephen Y. Chou, Gradient nanostructures for interfacing microfluidics and nanofluidics, Appl. Phys. Lett. 81. 3058 (2002)

103 L Jay Guo, Xing Chen and Chia - Fu Chou, Fabrication of Size - Controllable Nanofluidic Channels by Nanoimprinting and Its Application for DNA Stretching, Nano lett. 4. 69 - 73 (2004)

104 D. S. Macintyre, Y. Chen, D. Lim, and S. Thoms, Fabrication of T gate structures by nanoimprint lithography, J. Vac. Sci. Tecnol. B 19 (6) (2001) 2797 - 2800

105 G. Y. Jung, S. Ganapathiappan, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. L. Olynick, Y. Chen, W. M. Tong, and R. S. Williams, Fabrication of molecular - electronic circuits by nanoimprint lithography at low temperatures and pressures, Appl. Phys. A, 78. 1169 - 1173 (2004)

106 Seok - min Kim and Shinill Kang Replication qualities and optical properties of UV - moulded microlens arrays J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) 2451 - 2456



中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第13卷 信息功能材料工程（下）

第 20 篇

光 子 晶 体

主 编 张道中

编 写 王义全 李志远 胡小永

许兴胜 张道中

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会



第1章 光子晶体及其特性

1 光子晶体的分类

光子晶体也叫电磁晶体（electromagnetic crystals）或光子带隙（PBG—photonic band gap）材料。自然界中光子晶体很少，只有蛋白石、蝴蝶翅膀、海老鼠毛和孔雀羽毛等。绝大多数的光子晶体是由人工设计制造出来的。光子晶体的分类方式有很多，根据光子晶体的特征，主要有以下分类方式：①根据光子晶体材料的分布，可以分为一维（1D）光子晶体、二维（2D）光子晶体和三维（3D）光子晶体。②根据光子晶体中材料的分布的周期性，可以把光子晶体分为周期性的光子晶体、准周期的光子晶体和非晶光子晶体。③根据构成光子晶体的材料的性质，光子晶体又可以分为线性光学材料的光子晶体和非线性光学材料的光子晶体。下面主要根据前两种分类方式，介绍各种形式的光子晶体。

（1）一维光子晶体

最简单的光子晶体是一维光子晶体，即已经被广泛研究的布拉格多层介质膜。一维是指电介质只在一个方向上是周期分布的，在膜层方向上是均匀无限扩展的。它由两种或两种以上的介质交替叠层而成。这种结构在垂直于介质膜的方向上，介电常数是空间位置的周期性函数，而在平行于介质膜平面的方向上，介电常数不随空间位置而变化。一维光子晶体只在一个方向上具有光子频率禁带。在一维光子晶体中，对于任意折射率比（或介电常数比），都会在周期变化的方向上出现光子频率禁带，也就是说，一维光子晶体不存在光子禁带的折射率比的阈值。但是，折射率比越小，带隙宽度也越小。

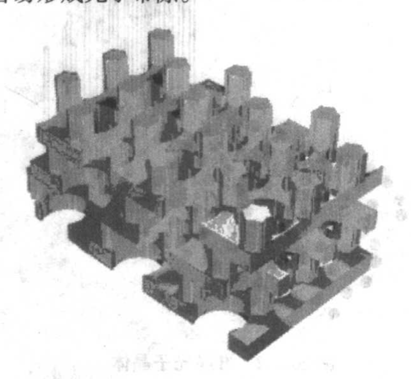
（2）二维光子晶体

二维光子晶体是介质的折射率在平面内两个不相同的方向上具有周期性，而在与该平面垂直的方向上是均匀的。许多二维光子晶体材料在二维空间各方向上具有光子频率禁带特性。典型的二维光子晶体是由许多介质柱平行而均匀地排列而成的。这种结构在垂直于介质柱的两个方向上，介电常数是空间位置的周期性函数，而在平行于介质柱的方向上介电常数不随空间位置而变化。由介质柱阵列构成的二维光子晶体的横截面存在许多种结构，如正方形、三角形和石墨的六边形结构。横截面形状不同，获得的光子频率禁带宽度也不一样。正方格子光子晶体的光子频率禁带范围较窄，三角形和石墨结构的光子禁带范围较宽。为了获得更宽的光子频率禁带范围，还可以采用同种材料但直径大小不同的两种介质圆柱来构成二维光子晶体。在二维光子晶体中，电磁波只在二维平面上传播。二维光子晶体的镜面反射对称性使二维光子晶体的研究得到简化。在一定条件下，描写电磁波在光子晶体中传播的本征方程可以分解为两个完全独立的方程：一个是关于电场矢量和电介质柱子轴线平行的 TM 波的方程；另一个是关于磁场强度矢量和柱子轴线平行的 TE 波的方程；在二维光子晶体中这种本征方程的分离化有利于我们对电磁波模式的研究。

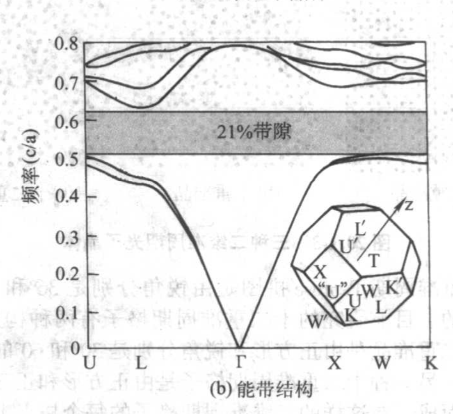
（3）三维光子晶体

三维光子晶体是在三个正交方向上都具有介电周期性的结构，如图 20.1-1（a）所示。

理论上讲，它具有无穷多种几何结构。三维金刚石结构是一种典型的三维光子晶体结构。如果三维光子晶体具有足够高的折射率比、合适的周期性和介电填充比，它就会在空间的任何方向具有光子带隙，即具有完全光子带隙。到目前为止，具有完全光子带隙的最好结构是金刚石结构，例如，空气填充比为 81% 的大孔硅金刚石结构的光子晶体就具有高达 27% 的光子带隙宽度，但无论空气填充比大于或者小于 81%，带隙宽度都会下降。另外，非常重要的一点是：背景介质的折射率高于散射体的折射率，即具有反 Opal 结构时更容易形成光子带隙。



(a) 三维光子晶体



(b) 能带结构

图 20.1-1 三维光子晶体及其能带结构

除上面所介绍的周期性的光子晶体，准周期光子晶体和非周期光子晶体也是光子晶体研究中的热点。

准晶是 1984 年新发现的具有与晶体和非晶玻璃态不同结构的新的凝聚态物质。此前，人们通常认为，固态物质只有晶态和非晶态两种结构类型。晶体的基本特征是原子排列具有周期性，具有长程平移序和长程取向序。而非晶态的基本特征是原子排列只具有短程序。晶体的周期性决定了它的长程取向序仅仅可能具有二次、三次、四次和六次的旋转对称性，而不可能有五次、七次和其他的旋转对称性。准晶不同于晶体，在具有长程序这一方面，准晶和晶体是一样的。它们的区别在于，晶体具有周期性，而准晶没有周期性，准晶只具有准周期性。正是因为准晶没有周期性，其旋转对称性就不限于二次、三次、四次和六次，可以有五次、八次、十次和十二次等旋转对称性。如图 20.1-2 为具有八重对称性的准晶光子晶体。

现在所研究的准周期光子晶体就是根据凝聚态物理中准晶的构造原则构造的。主要研究的准晶光子晶体有一维准晶光子晶体和二维准晶光子晶体。一维准晶光子晶体是由两种不同介电常数的物质按准周期排列的，介电材料的尺寸满足 Fibonacci 序列。二维准周期格子是在一个平面的两个方向上



显示准周期性，而在其法线方向上具有平移不变性或周期性。二维准周期平面的特征可以用这个具有周期性的旋转轴表征，因此它可以用来区分二维准晶，如八重准晶（八重旋转轴），十重准晶（十重旋转轴）及十二重准晶（十二重旋转轴）。二维准晶光子晶体是在平面上的二维准周期格子上构成的。构成准晶光子晶体的二维格子主要是二维的 Penrose 拼图，如图 20.1-3 所示。八重准周期的 Penrose 拼图是由正方形和锐角是 45°的菱形自由组合铺满整个平面构成的。

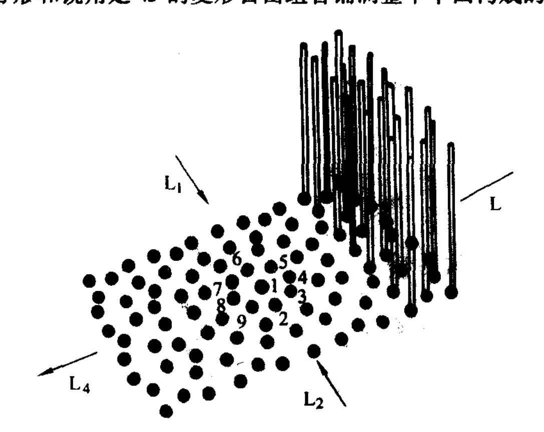


图 20.1-2　准晶光子晶体

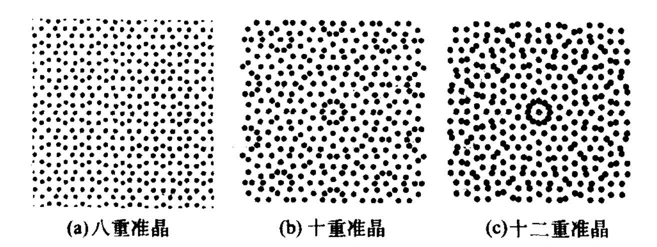


图 20.1-3　三种二维准周期光子晶体

十重准周期 Penrose 拼图是由锐角分别是 36°和 72°的菱形构成的。目前研究的十二重准周期格子有两种构造方式：一种十二重准晶是由正方形和锐角分别是 30°和 60°的两种菱形构成；另一种十二重准周期格子是由正方形和正三角形自由组合而成。在这样的二维准周期格子的每个格点上分别放上一根介电常数较大的介质柱就构成了二维的准晶光子晶体。数字模拟和实验结果都证明，准周期的光子晶体也具有很好的光子频率禁带。特别地，由正方形和正三角形自由组合而成的十二重准晶光子晶体在折射率比较大时具有绝对带隙，即对于电场矢量平行于介质柱的 S 波的带隙和磁场矢量平行于介质柱的 P 波的带隙是重合的。因此，这种形式的准晶光子晶体具有更大的潜在的应用价值。

和周期性的光子晶体相比，准周期性的光子晶体有很多特性。首先，因为准晶光子晶体具有比较高阶的旋转对称性，它的传输特性与入射方向无关。其次，准晶光子晶体只具有准周期性而不具备周期性，因此，在光子晶体中不同位置的散射体周边的环境是不同的。若在准晶光子晶体中的不同位置移去一个散射体形成缺陷，他们将支持不同的缺陷模。也就是准晶光子晶体具有比周期性的光子晶体更加丰富的缺陷模。这在准晶光子晶体的应用，特别是作为选频元件是非常重要的。第三，在周期性光子晶体中，电磁波在完美光子晶体中的传播可以用 Bloch 波表示。只要电磁波能进入光子晶体，它就能在光子晶体中传播。而当引入无序或缺陷时，电磁波有可能在光子晶体中局域。在准晶光子晶体中，因为只具有准周期性，完美的准晶光子晶体和周期性的光子晶体相比实际上是一个无序系统。因此，电磁波有可能在准晶光子晶体中局域。另外，准晶光子晶体的长程序又决定准晶光子晶体具有自相似性。自相似性将导致电磁波在光子晶体中自由传播。因此，在准晶光子晶体中，电磁波在光子晶体中的运动具有两种趋势，即局域性和传导性。最终电磁波在准晶光子晶体中局域还是传播取决于这两种特性的竞争。

非晶光子晶体是中国科学院物理研究所的研究人员提出的一种光子材料。在这种光子材料中，既无平移对称性，也无旋转对称性，但是在光子晶体内部还保持着短程序，如图 20.1-4 所示。它是按下列规则构成的：首先，构造一个边长为 a1 的正六边形（或三角形、正方形、五边形等）作为构成非晶光子晶体的基元，然后在基本单元的每一个顶点上沿垂直于基本单元的平面分别放一根陶瓷棒。第二，选一个晶格常数为 a2 的正方形晶格（或其他的周期性格子），在正方形晶格的每一个格点上分别放上一个基本单元。第三，使每个基本单元绕着它们自己的中心随机的旋转。这样，我们就构成了一种非晶光子晶体。理论和实验都证明，这种光子晶体确实具有光子禁带。

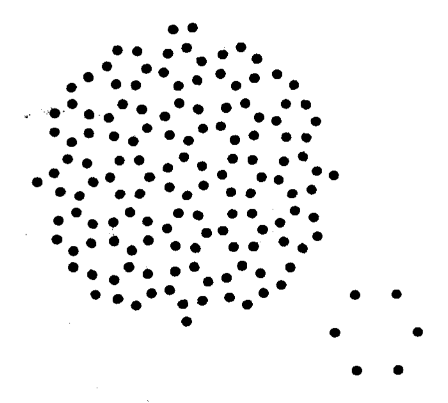


图 20.1-4　由正六边形基本单元构成的二维非晶光子晶体

非晶光子晶体带隙的形成可以从光的干涉理解。在非晶光子晶体中，短程序的存在使从处在一个基本单元中的不同的散射体散射出来的电磁波具有一定的相位关系。当这些散射波叠加时会出现干涉，干涉相消就形成了光子带隙。如果在非晶光子晶体中没有这种短程序，散射波之间就没有确定的相位差，因此就不能形成光子带隙。数值模拟和实验都证明，在非晶光子晶体中引入无序会使它的带隙变窄。当这种无序很强烈以至于短程序在光子晶体中不存在时，光子禁带也消失了。因此，光子带隙的形成与介电结构中的短程序有着必然的联系。

理论和实验的结果都表明，非晶光子晶体只具有一个光子带隙，而且该光子带隙的位置和相应的材料在同样的占空比情况下的周期性的光子晶体的第一个光子带隙的位置重合。根据布拉格散射理论，我们知道，周期性的光子晶体的低阶光子带隙是由长程序决定的。在非晶光子晶体中，当改变构成非晶的基本格子的晶格常数时，非晶光子晶体的带隙的位置也发生变化。这就说明，非晶光子晶体的光子带隙的位置是和基本格子的晶格常数，即两基本单元的平均距离有关。而当基本单元的尺寸发生变化时，光子带隙的宽度发生变化。因此我们可以得出结论：在非晶光子晶体中，短程序是形成光子带隙的决定性因素，短程序决定着光子带隙的存在与否，基本格子的晶格常数决定着非晶光子晶体带隙的位置。

2　光子晶体的原理和研究方法

光子晶体的原理首先是从类比半导体开始的，因而可以通过理解半导体来对光子晶体的工作原理有初步的认识。对于半导体我们可以看到原子是周期性有序排列的，正是这种



周期性排列，才在半导体中产生周期性的势场。这种周期势场的存在，使得运动的电子受到周期势场的布拉格散射，从而形成能带结构，带与带之间可能存在带隙。电子波的能量如果落在带隙中，就无法继续传播。其实，不论是电磁波还是其他波（如光波等），只要受到周期性调制，都有能带结构，也都有可能出现带隙。而能量落在带隙中的波同样不能传播。

与之类似，光子晶体中折射率的周期性变化产生了光子带隙结构，从而由光子带隙结构控制着光在光子晶体中的运动。高低折射率的材料交替排列形成周期性结构就可以产生光子带隙（band gap，类似于半导体中的禁带，也可以理解为光受到布拉格散射引起的）。而周期的大小不同，导致了一定的光子晶体只对一定频率的光波产生能带效应，也就是只有某种频率的光才会在周期距离一定的光子晶体中被完全禁止传播。

因为光不能通过光子禁带，所以可以预见到我们能够自由控制光的行为。例如，可以将发光层置于光子晶体中，使其发光波长恰好落在光子晶体的光子禁带之中。由于这种波长的光是禁止的，因而可以抑制发光层的自发辐射。而如果引入缺陷，就可使原来晶体的禁带之中出现允许态，因而这些对应的波长的光就能产生，这可以用来制备面发射的激光器。

光在光子晶体中的行为和电子在半导体中的行为类似还可以从电磁波和电子分别在光子晶体和半导体中所满足的方程来理解。光在光子晶体中传播时，电磁波的传播将满足 Maxwell 方程组

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \qquad (20.1\text{-}1a)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \qquad (20.1\text{-}1b)$$

$$\nabla \times \vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \qquad (20.1\text{-}2a)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \qquad (20.1\text{-}2b)$$

式中，$\vec{E}$和 $\vec{H}$分别为宏观电场强度和磁场强度；$\vec{D}$和 $\vec{B}$分别为电位移矢量和磁感应矢量强度；ρ 为自由电荷密度；$\vec{J}$为电流密度。当所考虑的问题为无源场时，$\vec{J} = \rho = 0$。对于无色散的介质，在不考虑损耗时，$\vec{D}$和 $\vec{E}$、$\vec{B}$和 $\vec{H}$之间的本构关系为

$$\vec{D}(\vec{r}) = \varepsilon_0 \varepsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) \qquad (20.1\text{-}3)$$

$$\vec{B}(\vec{r}) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}) \qquad (20.1\text{-}4)$$

式中，$\varepsilon(\vec{r})$是光子晶体的相对介电常数的分布；ε_0 和 μ_0 分别为真空中的介电常数和磁导率。利用式（20.1-2）和式（20.1-3）分别消去 $\vec{D}$和 $\vec{B}$，得

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \varepsilon(\vec{r}) \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \qquad (20.1\text{-}5a)$$

$$\Delta \times \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \nabla \times \vec{H} \right) = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \qquad (20.1\text{-}5b)$$

当考虑一频率为 ω，具有 $e^{-i\omega t}$ 的时谐特征的单色电磁波，则上式可写为

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\vec{r}) \vec{E} \qquad (20.1\text{-}6a)$$

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \nabla \times \vec{H} \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H} \qquad (20.1\text{-}6b)$$

将方程（20.1-6a）的左边展开得

$$-\nabla^2 \vec{E} + \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \frac{\omega^2}{c^2}[\varepsilon(\vec{r}) - 1]\vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2}\vec{E} \qquad (20.1\text{-}7)$$

在周期性的介质中

$$\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r} + \vec{R}_1) \qquad (20.1\text{-}8)$$

电磁波在具有周期性介电常数的复合介质（光子晶体）中的传播可以和周期性半导体中电子的运动类比，本质上说，是将这种结构中的麦克斯韦方程与半导体中的薛定谔方程来进行类比。

在周期性半导体中，可以将电子的运动近似地看成在一个等效的势场中运动，它的波函数满足薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi = E\Psi \qquad (20.1\text{-}9)$$

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n) \qquad (20.1\text{-}10)$$

在上式中，$V(\vec{r})$表示势能，具有周期性，其周期为晶格常数 $\vec{R}_n$。

比较上面两组方程式，可以建立以下的类比关系

$$\frac{\omega^2}{c^2}[\varepsilon(\vec{r}) - 1] \Leftrightarrow V(\vec{r}) \qquad (20.1\text{-}11)$$

$$\frac{\omega^2}{c^2} \Leftrightarrow E \qquad (20.1\text{-}12)$$

它们有类似的形式，即介电常数的周期性变化相当于势能的周期性变化，而$\frac{\omega^2}{c^2}$相当于能量本征值。

从光子和电子运动方程的可类比性，可以得出以下的结论：在一个介电常数周期性变化的结构中，光子的运动将类似于在周期势场中电子的运动。因此，在介电常数周期性变化的介电结构中具有光子能带结构，在一定的条件下具有光子能隙。由于光子晶体和半导体晶体某些特性相似，固体物理中的许多概念都可用于光子晶体，如能带、带隙、能态密度、激发态、缺陷态、束缚态（局域态）、施主态、受主态、倒格子、布里渊区、色散关系、布洛赫波等。很多用于研究半导体的方法也用于研究光子晶体。

光子晶体与半导体晶体有相同的地方，但也有本质的不同。光子晶体与半导体晶体结构不同。光子晶体的结构是不同介电常数介质的周期性排列，而半导体内是周期性势场；光子晶体研究的对象是电磁波（光）在晶体中的传播，光子是自旋为 1 的玻色子，半导体研究的是电子的输运行为，电子是自旋为 1/2 的费米子；光服从的是 Maxwell 方程，电子服从的是薛定谔方程；光子波是矢量波，而电子波是标量波；光子晶体中介质的周期尺寸是电磁波的波长，而半导体周期势场是原子尺寸；电子之间有很强的相互作用，而光子之间没有。

光子晶体发展才刚刚起步，理论研究尤为重要。近年来光子晶体的理论研究取得了令人瞩目的进展。下面列举几种广泛使用的光子晶体光子禁带结构的计算方法。

1）平面波方法　这是在光子晶体能带研究中用得比较早与比较多的一种方法。主要将电磁场以平面波的形式展开。何启明等人在预言金刚石结构中完全光子禁带的存在的文章中就用的这种方法。但是这种方法有明显的缺点：计算量与平面波的波数有很大关系，因此会受到较严格的约束，对某些情况，如金属光子晶体显得无能为力。

2）多重散射法　它是由 Li 等和 Tayeb 等分别提出的。在多重散射方法中，有限光子晶体被认为是在一个开放环境下的许多散射体的组合。在这种假设的条件下，边界条件是自动得到满足的，这种方法比较适合于由规则散射体组成的光子晶体，如圆柱体或球体组成的光子晶体。

3）转移矩阵法　电磁场在实空间格点位置展开，将麦克斯韦方程化成矩阵形式，这样可以利用麦氏方程组将场从一个位置外推到整个晶体空间，这种方法对介电常数随频率变化的金属系统特别有效，且计算量小，精确度高，还可计算反射系数及透射系数。

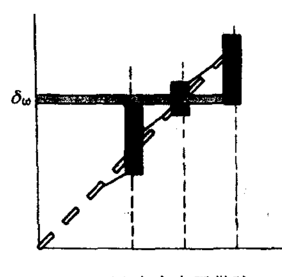
4）差分或有限差分法　将一个单位原胞划分成许多网状小格，列出网上每个结点的有限差分方程，利用布里渊区边界条件将麦氏方程组化成矩阵形式。这个矩阵是准对角化的，其中只有不多的非零矩阵元，计算量大大减小了。但对特殊形状格点的光子晶体，精确解难以求得。

5）N阶法　它是由Yee在1966年提出的时域有限差分法（FDTD）发展来的。它是通过傅里叶变换，先将麦氏方程组变换到倒空间，用差分形式约简方程组，然后再作傅立叶变换，又将其变回到实空间，得到一组被简化的时间域的有限差分方程，从而大大减少了计算量。但这种方法不适于处理Anderson局域和光子禁带中缺陷态等问题。

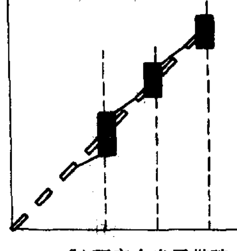
另外，对引入缺陷的光子晶体一般采用超元胞法进行平面波展开，但对混有多种缺陷的晶体，可采用格林函数法。

3　光子晶体的性质和功能

光子能带结构是光子晶体的重要特征。具体表现是：一定频率范围的电磁波，在光子晶体的特定方向上不能传播。当沿着这个方向入射到光子晶体时，光将全部被反射，因而不能透过，形成光子禁带。而其他频率的电磁波能透过光子晶体。如果光子晶体在所有方向上的禁带重合，这种光子晶体被称为完全带隙光子晶体，如图20.1-5a所示。



(a) 完全光子带隙



(b) 不完全光子带隙

图20.1-5　光子晶体的带隙结构

若光子晶体的禁带不相互重叠，或只在某些方向重叠，则称为不完全带隙光子晶体，如图20.1-5b所示。

目前，人们知道光子禁带会受到两种介质的介电常数（或折射率）的差值、填充比及晶格结构的影响。一般说来，光子晶体中两种介质的介电常数差越大，入射光被散射得越强烈，就越有可能出现光子禁带。现在一般认为要出现比较完整的光子禁带，即对任意偏振及传播方向的光都存在禁带，两种介质的折射率差应大于2。对于小于2的情况，光在一些特定的传播方向或在一定的偏振方向也会出现禁带。而对于晶格结构，原则上完全能隙更容易出现在布里渊区是近球形的结构中。

对于一些简单结构的分析知道，面心立方体（FCC）是具有最接近球形布里渊区的空间周期结构，如图20.1-6所示。

为了得到具有完全能隙的光子晶体结构，需要从两方面考虑：①提高周期性介电函数的变化幅度，即要有高的折射率差；②从结构上消除对称性引起的能带简并。

光子晶体的另一个特征是光子局域，它是与光子晶体中的缺陷能级紧密相连的。与高纯度的半导体晶体中掺杂而显著改变半导体材料的电学、光学特性类似，可以在光子晶体中引入杂质和缺陷，在光子禁带中产生相应的缺陷能级。和缺陷，能级频率吻合的光子被限制在缺陷位置，一旦其偏离缺陷处光就迅速衰减，这样在光子晶体的禁带中央出现带宽极窄的缺陷态。光子晶体中有点缺陷和线缺陷两种缺陷。在垂直于线缺陷的平面上，光被局域在线缺陷位置，只能沿线缺陷方向传播。点缺陷仿佛是被全反射墙完全包起来。利用点缺陷可以将光“俘获”在某一个特定的位置，光将无法从任何一个方向向外传播，这相当于微腔。

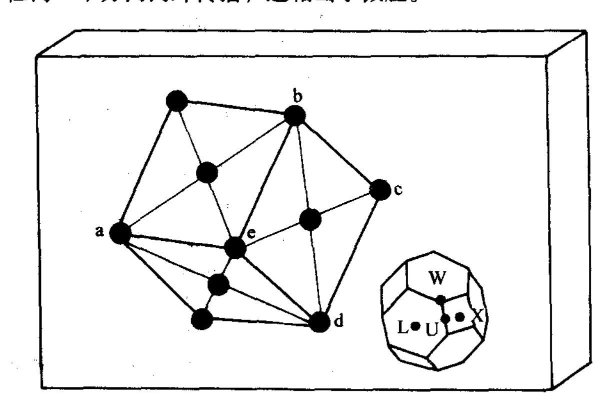


图20.1-6　面心立方结构晶格及相应的第一布里渊区

当缺陷是由引入的高介电材料所至，其特性类似于半导体掺杂中的施主原子，相应的缺陷能级起始于空气带底，并随缺陷尺寸的变化而移向介质带。当缺陷是由移去部分高介电材料所致，其特性类似于半导体掺杂中的受主原子，相应的缺陷能级起始于介质带顶，并随缺陷尺寸的变化而移向空气带。因此，可以通过调节缺陷的结构、大小来控制缺陷能级在光子带隙中的位置由介质带顶移到空气带底，限制相应于此能级频率的光向空间传播。

从目前的研究来看，光子晶体的应用主要是基于光子晶体的带隙。利用光子晶体的带隙，可以抑制自发辐射，而且不存在零点脉动。光子晶体的这种性质不仅在理论上而且在应用上都是极有意义的。理论上，开辟了量子电动力学的新领域，在电磁波和凝聚态物理之间架起了联系的桥梁。在应用上，自发辐射的抑制可以有效地降低光电器件的噪声，提高光电器件的工作质量。由于独特的调节光子传播特性的功能，光子晶体近十几年来已成为应用物理、光通信和材料科学的一个研究热点，得到迅速的发展和广泛的应用。光子晶体在制备单模发光二极管、小型微波天线基底、光子晶体光纤、光波导、波分复用器、反射镜、偏振片、光开关等方面具用广泛的应用前景。如果在完整的光子晶体中引入不同形式的点缺陷，可以实现各种各样的缺陷模。如果引入线缺陷就会形成波导结构。这些缺陷对光子晶体在光学器件和未来光通信中的应用都是非常重要的。利用点缺陷，可以实现电磁波模式的选择。还可以利用点缺陷形成的谐振腔制造出无阈值光子晶体激光器、波分复用器、压缩激光脉冲、光学开关等。光子晶体中的线缺陷形成的光波导，使频率在光子晶体带隙里的光波被限制在光波导中，这是一种新型的导光机制。光波在传统的光纤中传播，是利用在两种不同介质界面上的全反射，支持直线传播的光，但在拐角处，特别是在大角度拐弯处有相当大的能量损失。理论计算表明，光子晶体波导有很高的传输效率，即使转90°弯，能量损失也非常小。光子晶体波导的这种特性使其在光学通信上有很好的应用前景。

3.1　利用光子晶体控制自发辐射，提高光电子器件的工作质量

自发辐射的速率曾一度被认为是材料的固有性质，我们无法对其控制。在光谱学上，它被赋予“自然线宽”这一术语。但是，在1946年，Purcell提出，可以通过使用一个腔来改变偶极子-电场的耦合和光子态密度来改变辐射偶极子的自发辐射几率。如果在感兴趣的频率附近态密度大于自由空间的相应频率处的态密度，则自发辐射被加速，这就是Purcell效应；反之，自发辐射将被减弱。如果态密度近乎为



零，则在此频率附近的自发辐射将被禁戒，辐射的频率峰会移动到其他频率处或最终以无辐射跃迁的形式回到基态。如今这一重要的理论已经得到了腔量子电动力学的理论和实验验证。

我们知道，光子晶体最重要的特征是具有光子带隙，在光子晶体的光子带隙内部，光子的态密度很小，甚至为零，而在光子晶体带边，或光子晶体的缺陷内部具有较大的光子态密度。因此利用光子晶体可以有效地控制自发辐射。把发光体埋藏在光子晶体中，若自发辐射的频率在光子带隙的内部，则这种自发辐射被禁戒；若自发辐射的频率在光子晶体带边上或在光子晶体的缺陷频率上，则被加强。

尽管理论上探索光子晶体调控自发辐射的文献很多，但实验报道相对来说还很少。目前，在所进行的实验中，人们多是使用染料作发光材料，如尼罗蓝（Nile blue）染料、Rhodamine 6G（R6G）染料、香豆素（Coumarin 6）染料等，它们几乎都具有5%以上的谱宽，非常有利于探测反映光子晶体重要特性的大频谱范围的局域态密度和全态密度。实验中，所用的光子晶体大多数为 SiO_2 小球、PMMA小球、TiO_2 小球和聚苯乙烯小球等自组织而成的具有fcc结构的三维光子晶体。而染料的分布方式有：散射体小球表面吸附、在散射体小球中部的球层上掺入染料分子、在散射体小球生长的过程中将染料分子弥散在整个小球内部以及在光子晶体的背景介质中均匀散布染料等。以下主要介绍几例利用光子晶体调制自发辐射的实验。

1987年Yablonovitch等人首次建议用具有强散射特性的周期介电结构（即光子晶体）来抑制自发辐射以后，美国Brown大学的Martorell等人随即进行了第一个光子晶体抑制自发辐射的实验观察。他们用121 nm的聚苯乙烯小球的无序Kiton Red水溶液作为参考样品，将用“泵浦－探测技术”得到的增益信号作为本征参考信号，分别观察了用直径为100 nm和121 nm的聚苯乙烯小球的Kiton Red水溶液光子晶体的荧光时间衰变规律。Kiton Red的荧光谱线的中心波长为590 nm，直径为100 nm的聚苯乙烯小球构成的光子晶体的Bragg条件出现在480 nm，远离Kiton Red的荧光中心波长，所以其中心的Kiton Red的荧光衰变速率几乎不受影响。而直径为121 nm的聚苯乙烯小球构成的光子晶体Bragg条件出现在630 nm，靠近Kiton Red的荧光谱区，所以其中的Kiton Red的衰变速率明显下降，证明了光子晶体能影响原子/分子自发辐射的猜想。1993年，加拿大Tong等人用类似的实验方法和材料测得水中Kiton Red S的寿命是1.6 ns，而在不同直径单散射小球的有序悬浊液中Kiton Red S的寿命为3到4 ns不等，表现了局域光场与染料分子的相互作用。

1998年，白俄罗斯国家科学院的Petrov等人报道了NBIA染料荧光谱受分子晶体调制的实验，该实验得到的非指数衰变结果说明同时存在自发辐射的抑制和加速，显示出光子晶体中存在态密度的再分布。

1999年荷兰阿姆斯特丹大学的Lagendijk研究组报道了Rhodamine isothiocyanate染料的荧光谱受光子晶体的调制的实验，它给出了RI染料在胶体光子晶体和无序悬浊液中的荧光谱。该实验表明在光子晶体中同时存在荧光谱线的均匀展宽和非均匀展宽两种展宽机制，但总的平均寿命未发生明显的变化。

2000年，荷兰阿姆斯特丹大学的Vos研究组报道了激光染料Nibe blue的荧光谱受反Opal结构的 TiO_2 光子晶体调制的实验。它给出了Nibe blue在反Opal结构的光子晶体中不同方向上的发射谱和相对强度。由于该实验中的光子晶体使用了折射率较大的 TiO_2，且具有反Opal结构，所以在较大的角度范围内观察到了75%以上的强度抑制。

2002年Lagendijk研究组再次报道了R6G染料在反Opal结构的 TiO_2 光子晶体中不同方向上的发射谱。该实验探测到的染料荧光谱的中心频率和13%的禁带宽度与计算的全态密度符合，但强度抑制因子却相差5倍，又应该用能够剧烈变化的局域态密度来解释，因此完全理解这些实验结果还有困难，需要大量的进一步实验。

2003年，荷兰的de Dood等人又报道了在三维层叠光子晶体中掺杂单质Er的实验报道，证明了光子晶体的周期结构能够对发光材料的量子效应和谱特性产生显著影响，从而为利用光子晶体来改善发光器件的性能提供了依据。

以上这些实验都是关于光子晶体对自发辐射的调制。所有的实验结果都表明，光子晶体对自发辐射确实有控制作用。这在光电子器件的研究中是非常重要的。我们知道，光电子器件一个重要指标是噪声，它的一个主要来源是自发辐射。如果利用光子晶体的禁带抑制住自发辐射，光电子器件的工作质量会大大的提高。

在理论方面研究原子分子在光子晶体中的自发辐射等量子光学问题也有很多报道。早期，S.John及其合作者提出了近似的各向同性色散模型，研究了一系列的量子光学问题，如自发辐射和Lamb位移等。不过，这个模型导致了带隙边缘的光子态密度无穷大，过高地估计了光和原子的耦合作用。后来，朱诗尧等提出了各向异性色散模型，正确地考虑带边的光子态密度变化行为，但是过低估计了远离带边的光子态密度。这两种模型都没有考虑光子的矢量特性。李志远等从实际的能带计算出发，严格地考虑了光子晶体中Bloch矢量波和原子的相互作用，指出决定光子晶体中的自发辐射等量子光学问题的物理量是光子局域态密度，而不是通常采用的光子态密度。理论发现，在Opal光子晶体中，由于折射率反差小，光子带隙效应弱，对原子分子的自发辐射寿命的影响也小。在这个全矢量模型基础上，中科院物理研究所的顾本源和其合作者深入细致地考虑了光子晶体中光和原子的相互作用，得到了一系列有影响的成果。

3.2 光子晶体光纤

传统的光纤在光通信中发挥了重要的作用。它目前存在的主要问题是光的损耗与色散。随着信息量的日益增加，要求光纤传输更多的信息，这就需要提高输入功率。但太大的功率会引起光纤中的非线性效应。如果能使纤心的面积增大，又能保持单模传输，这样既可提高输入功率，又不会带来模式色散。光子晶体光纤就是基于传统光纤存在的上述问题而发展起来的。

光子晶体光纤的概念最早由S.T.J.Russell提出。光子晶体光纤是一种二维光子晶体，即在二维光子晶体纤维长度方向连续制造缺陷，利用其局域光的能力，将光限制在缺陷内传播——在纤维方向传播。缺陷的方式有很多种，因而产生的光纤结构也是多样的。先前的光子晶体光纤是由石英制备的，在石英光纤中沿轴向均匀排列着空气孔。从光纤截面上看，这些空气孔排列成二维周期性结构，中心的空气孔周期被破坏而形成缺陷，光可以沿中心的缺陷传输。值得注意的是，空气孔周围的石英介质的折射率可以相同，即光子晶体光纤可以用单一折射率的石英材料制备。根据其结构特点，光子晶体光纤可称为多孔光纤或微结构光纤。

考虑到空气孔的微排列和大小，介质种类有很大的控制余地，人们可以根据需要来设计光子晶体光纤的传光特性。目前，科学家已发现了光子晶体光纤的两种传光方式：一种是以严格的二维光学禁带方式禁止一定频率的光在横向传播。研究表明，六边形晶格结构存在完全的二维光子禁带。这种以光子禁带方式传光的光纤在实验室中已经实现。这种结构的光纤要求空气孔比较大（孔直径和相邻孔间距之比不小于40%），而且要求气孔的排列比较精密。如果缺陷处的

折射率低于周围介质折射率，则要求多孔包层具有光子禁带结构才能确保良好的传输光，这种光纤的制备难度比较大。另一种传光机制是全反射结构，这种光纤的传光方式与普通光纤类似，对微结构的精密性和完整性要求不严格，同时也不要求空气孔的直径很大，不依赖于光子禁带，缺陷折射率高于周围多孔介质的折射率。这种光纤制备较容易，也是近年来的研究热点，且发展迅速，并已经有商品出售。其价格根据不同的产品类型和规格，一般在每米1 000～4 000美元之间，目前在中国大陆市场也有出售。

下面介绍光子晶体光纤的特性，主要是全内反射性光子晶体光纤的特性。与普通的光纤相比，这种光纤有许多独特之处。

全内反射性光子晶体光纤的导光原理也是基于全内反射效应。由于中心缺陷，周围的空气孔排列可以调节，其有效折射率由空气和石英的比例决定，最大差值可达到0.4，这一点与普通光纤不同。

(1) 单模特性

单模特性是光子晶体光纤的一大特点。1996年，J.C.Knight等人报道了具有很宽单模波长范围的全内反射光子晶体光纤，波长范围至少在457.9～1 550 nm之间，比普通光纤要宽得多，普通光纤的截止波长一般均大于1.27 μm。继而，该研究小组又提出了“无截止单模光子晶体光纤”的概念。无截止单模特性的条件要求空气孔足够小，空气孔的直径与相邻孔间距的比值小于0.2。当这个比值增大时，单模波长的范围逐渐变小。如果空气孔较大，在短波长区会出现多模现象。无截止单模特性还与绝对尺寸无关，光纤放大或者缩小仍然可保持单模传输，利用这一特点可设计出所需要的光纤模场面积。英国Bath大学的研究人员已制备出芯径约为22.5 μm、气孔间距9.7 μm、气孔直径1.2 μm、包层直径180 μm的单模光子晶体光纤，其工作波长为458 nm。这种光纤的模面积是传统光纤的10倍。模场面积可调节的特点可用来设计传输高功率激光光纤和光纤激光器/放大器以及其他一些非线性光纤器件，如增大光纤的芯径将增加光纤中的传输模式面积，降低了纤芯中的光功率密度，减小了光纤中的非线性效应，可用于高功率激光传输，同时气孔直径和相邻气孔的距离比值小于40%时，还可以使光纤维持无截止单模传输。若纤芯中含有激光有源介质，可以制备出高功率和高光束质量的激光器和放大器；而减小芯径可以提高对光的局限能力，减小光的限制损耗；同时芯径减小，纤芯上光功率密度增加，光纤容易产生各种非线性效应，如超宽连续光谱、四波混频、受激喇曼散射及自相位调制等。

(2) 色散特性

光子晶体光纤的零色散点可以向短波调节，光纤可在近紫外到近红外全波段维持单模运转，即光子晶体光纤可以在小于1.3 μm波长时获得反常色散并可保持单模运转。这一点比传统的阶跃光纤优越。如果改变空气孔大小和排列，光子晶体光纤的色散和色散斜率会发生很大的改变，例如适当增加气孔直径可使零色散点向短波方向移动。这个特点虽然在光子晶体光纤中体现，但其理论预言仍有待深入研究。

光子晶体光纤所具有的优异性能使其在许多光子晶体光纤器件中得到广泛应用，如：

1) 色散补偿　普通光纤的零色散点一般均大于1.27 μm，而在多模区普通光纤的反常色散一般又难以有效地应用。光子晶体光纤的无截止单模特性使得人们可以制备出任意波长的零色散光子晶体光纤；而增大气孔直径可使零色散点向短波方向移动，而采用普通光纤则无法实现。Birks等人的计算表明，-2 000 ps/nm/km的色散在光子晶体光纤中是可以实现的。根据这个结果，认为这种光纤可对长度为其100倍的普通光纤进行色散补偿，所以光子晶体光纤可用于色散补偿。

2) 非线性应用　石英材料的非线性效应很低，非线性效应器件的典型光纤长度在1 km量级，对实际应用很不方便。光子晶体光纤可以设计制备出小的模场面积，即增大光纤的非线性，使得光子晶体光纤不仅具有很强的非线性，而且还具备快速响应的特点。这些特点使得许多非线性光纤器件可以做得比较小。另外，独特的色散特性可使短波长非线性过程在很低的色散条件下进行，如短波光孤子传输、白光超连续谱等非线性现象。另外，孔中还可以注入低折射率液体，可以控制非线性，用于制备喇曼器件，改善全光开关和四波混频的阈值等。

3) 光孤子通信　由于光子晶体光纤中芯的折射率与多孔包层的有效折射率相差很大，在可见光区可以实现平坦的反常色散，这为产生光孤子自频移提供了条件。

4) 弯曲损耗　弯曲损耗是衡量光纤应用的一个重要参数。与传统的光纤相比，光子晶体光纤在长波和短波均存在弯曲损耗边。理论和计算所得出弯曲损耗和实验结果相吻合。

通过改变光子晶体光纤中的气孔的对称性，还可以设计出不同双折射性质的光子晶体光纤。

除上述应用外，光子晶体光纤独特的结构和性质使其在许多领域得到应用。相信随着光子晶体光纤的进一步开发研究，将不断开拓新的应用领域。有关光子晶体光纤的内容，在后面章节中还要详细介绍。

3.3　光子晶体的其他应用

1) 光子晶体激光二极管和低阈值激光器　一般的发光二极管发光中心发出的光经过周围介质的无数次反射，大部分光不能有效地耦合出去，二极管的光辐射效率很低。如果将发光二极管的发光中心置入一块特制的光子晶体中，并使得该发光中心的自发辐射频率与该光子晶体的光子禁带重合，则发光中心发出的光不会进入包围它的光子晶体，而只能沿着特定设计的方向辐射并传导出去。实验表明，采用光子晶体后，发光二极管的效率会从目前的10%左右提高到90%以上。

在激光器中引入光子晶体还可以实现低阈值激光振荡。在一块三维光子晶体的光子禁带中引入缺陷，然后在其中放置工作物质，缺陷将构成一个波导，激光发出的方向将沿此方向，即自发辐射与激光出射方向角几乎为0，这样几乎所有的自发辐射都用来激发已实现反转分布的激活介质而无其他损失。泵浦的能量几乎全部用来产生激光，这使激光器阈值降低，并且提高了能量转化率。

2) 光子晶体谐振腔　微谐振腔的制作对光集成有着重要的意义，近年来受到广泛的关注。但由于尺寸特别小，用传统的谐振腔制作方法来制造微谐振腔是相当困难的。而且在光波波段，传统的金属谐振腔的损耗相当大，品质因数很小。而利用已有的光子晶体加工这种微腔很容易实现，其品质因数可以做得很高。在光子晶体中制作一个点缺陷，这个点缺陷所对应的振动频率处就会出现很大的模密度，随着模密度的不断增加，自发辐射将显著加强，这样就能实现品质因数很高的谐振腔。而这是采用其他材料制造的谐振腔所无法达到的。

3) 高效率低损耗反射镜　利用光子晶体禁带的特性可以制造高品质的反射镜。在短波长区域，金属对光波的吸收损耗很大，而介质对光波的吸收损耗非常小，因此，用介质材料制成的光子晶体反射镜具有极小的损耗。另外，由于金属的趋肤效应，金属吸收的光集中在极薄的表层内，表层温度变得很高，容易造成金属反射镜的表面变形，使其质量严重下降。而由光子晶体制成的反射镜，由于它对光波的吸收



分布在几个波长的范围内，所以因吸收光而产生的热量分布在较大的体积内，光子晶体反射面的温度升高值也就比金属反射镜小得多，这样光子晶体反射镜表面就不会被烧坏。

4）宽带带阻滤波器和极窄带选频滤波器　利用光子晶体的光子禁带特性可以实现极优良的滤波特性。这是由于光子晶体的滤波带宽可以做得非常大，金刚石结构的光子晶体的滤波带宽可以做到中心频率的 20%，而由 S.Gupta 等人所提出的金属－介质复合型光子晶体可以将从低频（频率接近 0 Hz）直到红外波段的电磁波完全滤掉。这种大范围的滤波作用是传统的滤波器难以实现的。另外，在光子晶体中引入缺陷态可以制作高品质的极窄带宽滤波器。

5）非线性光子晶体器件　非线性光子晶体是采用非线性介质在空间周期性的排列而制成的。目前在非线性光子晶体器件方面开展了一些研究工作。T.Trull 小组在实验上观察到了非线性光子晶体的二次谐波产生现象。另外，在非线性光子晶体限幅器、光子开关以及光波分割与合成方面也开展了一些工作。中国科学院物理研究所利用由聚苯乙烯有机非线性材料制成的二维及三维光子晶体实现了高开关对比的光子晶体光开关。这方面的工作目前还处于初始阶段，但其研究前景是十分广阔的。

6）高发射率小型微波天线　对于频率位于光子带隙范围内的光波，光子晶体的表面是一个理想的反射镜面，用它来做小型平面微波天线的基底材料，原来进入基底而损耗的能量将全部被光子晶体反射回空间，从而大大提高了天线的发射效率。

对光子晶体其他性质的应用还很多，比如利用二维光子晶体对入射的 TE、TM 两种偏振模式的光具有不同的带隙结构而设计的光子晶体偏振片，可以获得单一模式的出射光，而且这种偏振光有很高的偏振度和透过率。又如，现在日本 NTT 的科学家应用光子晶体已经实现了对 1 550 nm 波长光波速度的减慢，在实现光子集成电路的研究中迈出了具有决定意义的一步。

编写：王义全（北京交通大学）

第 2 章　光子晶体的构成方法

1　概述

光子晶体结构的周期是相应的电磁波波长的量级，因此，工作在不同波段的光子晶体的周期长度有很大的变化，从微波光子晶体的几厘米到可见光波段的几百纳米。这就决定了构成光子晶体的方法有很大的差异。在微波波段人们用堆积介电棒或球的方法，用机械打孔的方法就能构成二维及三维的光子晶体。在近红外和可见光区域，就必须用各种更精巧的办法。例如，亚微米颗粒的自组装构成三维蛋白石及反蛋白石光子晶体，用微加工技术制备亚微米周期的二维及三维光子晶体，借助于多光束干涉形成的空间光强分布来排列小颗粒或形成有机材料的三维结构等。这三种方法都是目前常用的，它们各有优缺点，有一定的互补性。自组装方法简便易行，不需要昂贵的设备。但用它构成的三维微粒结构有较多的很难避免的缺陷。近年来，人们尝试了许多方法来改进，得到的单晶结构的体积有所增大。在研究可见和近红外光子晶体的基本效应或某些只需考虑三维光子晶体宏观效果的应用方面，这类自组装的结构仍很常用。在涉及到光子晶体光电器件的制备时，就需要有很精密的设计和加工。精度高的微加工技术就显出极大的优越性了。这种在半导体微电子器件的加工制备中已很成熟的技术目前已越来越多地用于二维光子晶体及相应的光子器件的研制中。可以预料，将来的光子晶体全光集成的实现也会主要应用这类方法。它的主要问题在于需要有较为昂贵的设备及掌握熟练的工艺。由于多光束干涉可以形成空间的光强周期分布，并且通过改变相干光束的数目，入射方向及其偏振方位可以得到所有的基本布拉菲晶格。它适用于去构成特殊的空间三维结构，特别是复合结构。下面将分别较为详细地介绍主要用于构成周期为可见及近红外波长晶格的三种方法。

2　自组织生长

光子晶体以其独特的光子带隙特性，能够非常有效地控制光子的传输状态，在光通信等领域具有非常广阔的应用前景，因而，对光子晶体的制备及其特性的研究激起了人们的极大的热情。光子晶体属于一种新型的人工光子学材料，其晶格尺寸与相应的电磁波的波长相当。因此，要获得光电子和光通信产业所需的可见光和近红外波段的光子带隙结构，光子晶体的晶格常数必须在微米和亚微米的量级。目前，对于三维光子晶体的制备，自组织生长是被采用的主要技术。

早在 20 世纪 60 年代，人们就已经发现，单分散的胶体颗粒在其稳定的悬浊液中，依靠重力以及静电力相互作用，能够自发排列成面心立方或者体心立方等有序的晶体结构，人们就把这种晶体结构称之为胶体晶体。胶体晶体是一种三维的光子晶体。这种利用单分散的胶体颗粒依靠重力、静电力或者毛细作用力等而自发生长三维光子晶体的光子晶体制备技术，就是自组织生长技术。蛋白石 Opal 就是一种天然的胶体光子晶体，它是由大小均匀的二氧化硅颗粒球经过漫长的矿物沉积过程而形成的，是由二氧化硅小球和空气所构成的一种面心立方或者体心立方晶体结构，其晶格尺寸与可见光的波长相近，能在不同的方向上散射不同颜色的光，从而呈现出美丽的色彩。

2.1　自组织生长方法的研究

胶体光子晶体是制备三维光子晶体的重要基础。胶体光子晶体具有周期性介电结构，其晶格尺寸在亚微米量级，光子带隙的位置在可见光到近红外波段，但是不具有完全光子带隙。人们对自组织生长法进行了大量的探索，自组织生长方法主要包括以下几种：

(1) 静电力自组织生长法

在单分散的胶体颗粒的悬浊液中，仔细控制悬浊液的酸碱特性 pH 值和胶体颗粒的浓度，由于胶体颗粒小球的表面带有电荷，在适当的电荷密度和颗粒浓度的条件下，通过静电力相互作用，胶体颗粒小球会自组织生长成面心立方（FCC）或者体心立方（BCC）堆积的周期性结构，从而形成胶体光子晶体。这是一种制备胶体光子晶体的最简单、最成功的方法，所制备的光子晶体尺寸可达 1 cm^3。但是，这类光子晶体呈半流体状，并且胶体颗粒之间因静电排斥力的作用而相距一定的距离。如果除去胶体颗粒周围的液体，会破坏光子晶体的有序结构。因此，这种方法不能制备实用的、稳定的、固体相的三维光子晶体。

(2) 重力/离心力沉降法

将单分散的胶体颗粒和适当的溶剂按一定的比例配置成悬浊液，利用胶体颗粒与溶剂的密度差，在胶体颗粒本身的重力场、表面吸附电荷所引起的静电力场或者离心力场的作用下，单分散的胶体颗粒小球沉积于水平基底上，自组织形成有序的面心立方密堆积结构，小心把上方溶剂蒸干，就能得到固相的胶体光子晶体，晶体的密排面通常垂直于重力方向。这种方法可用于制备胶体光子晶体和 Opal 光子晶体。但是，这种制备光子晶体的方法制备周期很长，通常需要几周的时间，而且光子晶体的生长过程难以控制，生长出的样品质量不高，通常是多晶结构。Blaaderen 改进了这一方法，利用光刻技术在基底上刻蚀出一定的周期性结构，通过重力沉降法，将胶体颗粒小球沉积在刻有特定结构的基底上，可以使光子晶体沿着［111］、［110］或者［100］等方向生长，实现了晶体的定向生长，而且，通过控制在基底上所刻蚀的结构的周期等参数，还可以实现对光子晶体的晶格结构和晶体尺寸的人工裁剪。这种方法又被称为胶体光子晶体的外延生长技术，这种方法不但提高了光子晶体的质量，而且开辟了一条制备新型光子晶体结构的有效途径。图 20.2-1 是光子晶体沿［100］方向自组织生长过程示意图。

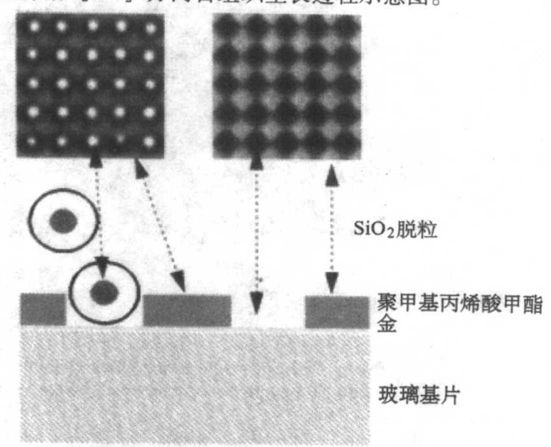


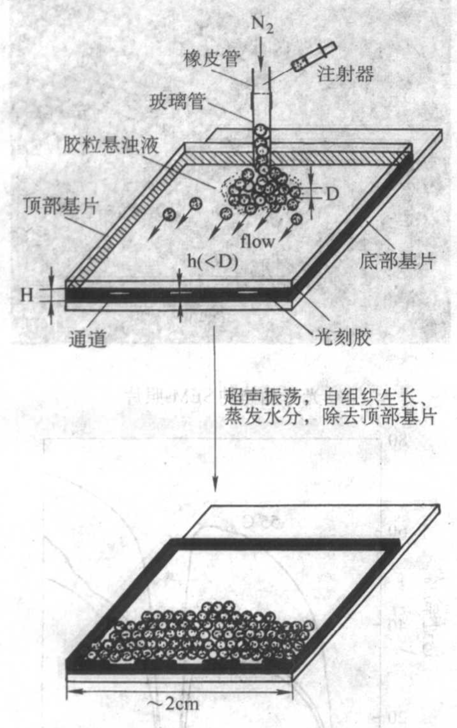
图 20.2-1　光子晶体沿［100］方向自组织生长过程示意图

(3) 夏氏法

这是华盛顿大学的夏幼南研究小组首先使用的一种生长



光子晶体的方法。他们利用光刻技术在样品池的出口处刻蚀出许多小通道，将单分散胶体颗粒的悬浊液注入到样品生长池中，在外加气压和超声振荡的共同作用下，悬浊液中的溶剂通过样品池上的小通道流走，而胶体颗粒就在样品池中自发排列成有序的面心立方结构。通过调整样品池的厚度，可以制备不同厚度的样品。这种制备方法速度快，制备的光子晶体质量高。其缺点是所制备的光子晶体的有序度受胶粒和样品池几何尺寸的限制，而且样品池的制备工艺也很复杂。夏氏法的样品生长池和自组织生长光子晶体的过程如图 20.2-2 所示。



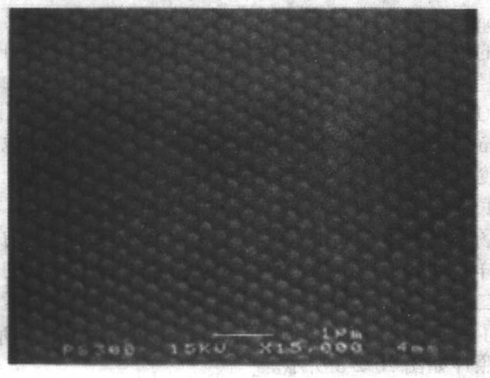


图 20.2-2　夏氏法的样品生长池和自组织生长光子晶体的过程

(4) 电泳法

将两个相互平行的电极垂直插入单分散胶体颗粒的悬浊液中，由于胶体颗粒的外表面带有电荷，在外加直流或者交流电场的作用下，胶体颗粒在溶液中作定向运动，颗粒之间产生横向的吸引力，使其在电极表面逐渐形成面心立方密堆积有序结构，成为胶体光子晶体。光子晶体的生长方向为[111] 方向。这种方法制备光子晶体的速度很快，但是所制备的光子晶体的尺寸通常较小，而且，这种方法对溶剂和电极的要求非常严格。因而，这种光子晶体的制备方法并不很实用。图 20.2-3 是用电泳方法自组织生长的聚苯乙烯光子晶体，小球直径为 300 nm。

图 20.2-3　用电泳方法自组织生长的聚苯乙烯光子晶体

(5) 垂直沉积法

垂直沉积法是制备高性能胶体光子晶体薄膜的一条有效途径。这种方法将基片垂直插入单分散胶体颗粒的悬浊液中，利用基片上润湿薄膜处溶剂蒸发所产生的压力差，将胶粒推向基片并排列成有序的密堆积结构，从而形成有序的胶体光子晶体薄膜。

如果把一个光滑的、可被悬浊液润湿的基片垂直插入胶体颗粒的悬浊液中，由于溶剂的浸润作用，基片附近的液面会发生弯曲，并在基片上形成润湿液膜。由于流体静压力的作用，液膜的厚度 h 随高度的增加而减小，由此将产生一个向下的毛细作用力。然而，由于液膜表面溶剂的蒸发，将导致液膜与基底间范德华力以及静电分离压的增加，它们产生一个向上的作用力。向上和向下的压力差 Δp 将推动溶剂偕同胶体颗粒进入液膜，从而形成有序的晶格前沿，晶格前沿的形成是晶格生长的开端。晶格前沿的形成过程如图 20.2-4 所示。

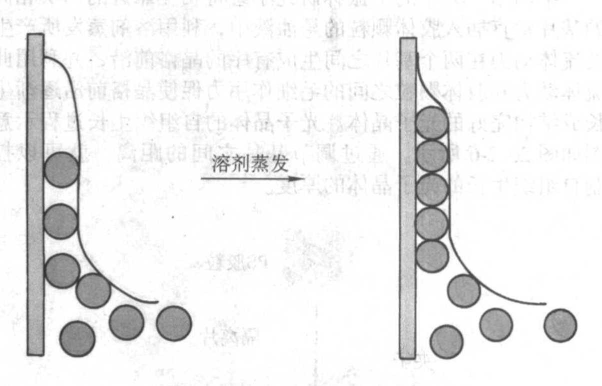


图 20.2-4　晶格前沿的形成过程

光子晶体晶格的生长过程可分为两个阶段：①由于溶剂的蒸发，推动悬浊液中的胶体颗粒向晶格前沿迁移；②通过胶粒间的相互作用，新到达的胶粒并入晶格，促使晶格的生长。阶段①的驱动力是由晶格前沿附近的溶剂蒸发所产生的。当环境中溶剂蒸汽压达到饱和时，晶格前沿处存在以下压力平衡

$$\Pi + p_{cp} = p_c + p_h \tag{20.2-1}$$

式中，Π 为液膜与基底间范德华力以及静电分离压之和；p_{cp} 为胶粒间的弯液面所产生的毛细作用力；p_c 为参考压力；p_h 为流体静力学压力。由于溶剂的蒸发，Π 将增加；同时，胶粒间月牙形弯曲液面的曲率也会增加，这将导致 p_{cp} 的增加；而式 (20.2-1) 的右端各项基本保持不变，由此，将产生一个由体相悬浊液指向晶格前沿的压力差。在此压力差的作用下，溶剂流向液膜处，以补偿蒸发，同时带动胶粒移向晶格处，保持晶格的持续生长。阶段②中促使胶粒加入有序晶格的驱动力，主要包括：晶格处溶剂蒸发所产生的流体动力和胶粒间的横向毛细管力。图 20.2-5 为垂直沉积法自组织生长光子晶体的原理图。

对于大尺寸的胶体颗粒，由于受重力作用而沉积的速度将大于溶剂蒸发的速度，这会破坏胶体颗粒的有序排列。解决这一问题的一个办法是在胶体颗粒的悬浊液中，加一个垂直方向的温度梯度，引起溶剂在垂直方向的对流，从而减小胶体颗粒的沉积速度。对于小尺寸的胶体颗粒，由于溶剂的蒸发而引起的胶体颗粒的输运速度将大于晶格的生长速度，这会造成大量胶体颗粒的无规则堆积。一个解决办法是以恒定的速度提升基片，使基片上升的速度等于晶格生长的速度。因此，垂直沉积法比较适用于 400 nm 左右的胶体颗粒。

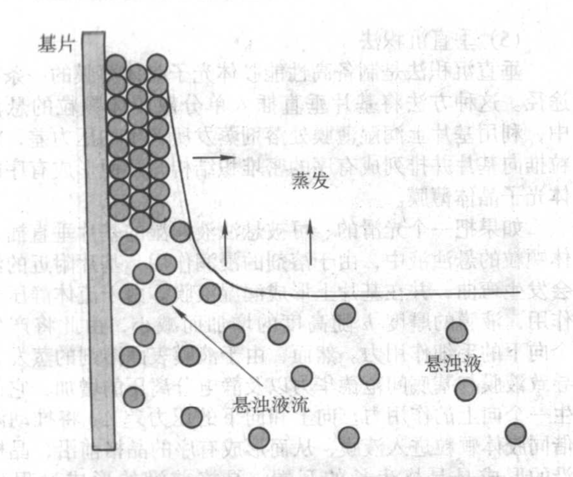


图 20.2-5　垂直沉积法自组织生长光子晶体的原理图

中国南京大学的王振林研究小组将相互靠近的两块相同的基片垂直插入胶体颗粒的悬浊液中，利用溶剂蒸发所产生的流体动力在两个基片之间生成有序的晶格前沿，并利用此流体动力和胶体颗粒之间的毛细作用力促使晶格前沿逐渐生长成结构完好的光子晶体。光子晶体的自组织生长过程示意图如图 20.2-6 所示。通过调节基片之间的距离，就可以控制自组织生长的光子晶体的厚度。

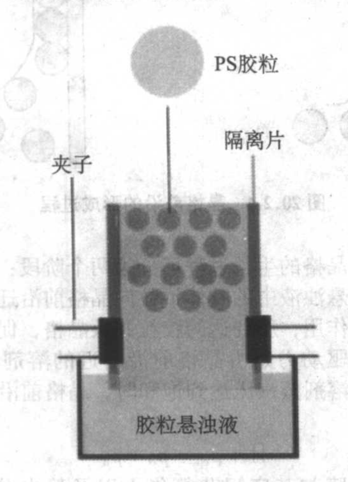


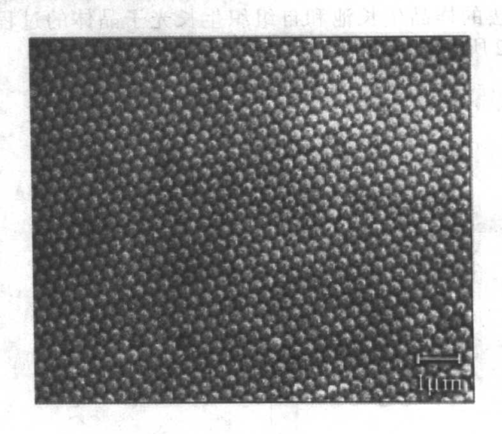
图 20.2-6　光子晶体的自组织生长过程示意图

2.2　Opal 和反 Opal 的制备

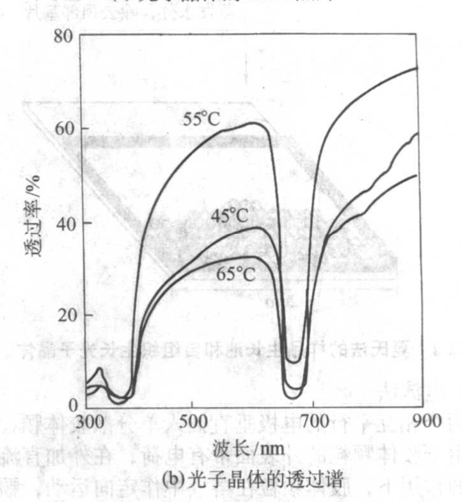
(1) Opal 的制备

虽然光子晶体 Opal 不具有完全光子带隙，但是，由于其优异的光学性能和很强的实用性而备受关注，光子晶体 Opal 逐渐成为三维光子晶体领域的研究热点。传统的自组织生长技术制备胶体晶体时，通常采用水平基底，胶体颗粒的传输过程可控性小，胶体晶体的生长过程受外界温度、湿度等条件的影响很大，因此，生长在水平基底上的胶体晶体大多呈现多晶结构，存在很多的缺陷，晶体质量很差。因此，目前高品质的光子晶体 Opal，主要通过垂直沉积自组织生长技术来获得。常用的胶体颗粒主要是聚苯乙烯和二氧化硅纳米颗粒。

A.S.Dimitrov 在 1996 年首次利用垂直沉积技术来制备聚苯乙烯 Opal，并初步研究了聚苯乙烯小球悬浊液的浓度和环境的湿度对光子晶体结构的影响，指出，较低的溶液浓度有利于保持聚苯乙烯小球的单分散性，对于制备品质优良的光子晶体 Opal 具有非常重要的作用，而较高的环境湿度有利于制备大尺寸的光子晶体。Y.H.Ye 采用直径为 310 nm 的聚苯乙烯小球，与去离子水一起配置成浓度为 0.5% 的悬浊液，利用垂直沉积技术生长聚苯乙烯光子晶体，研究了不同的温度对生长的聚苯乙烯 Opal 的影响，发现较高和较低的温度都不易达到晶格的生长速度与聚苯乙烯小球的输运速度之间的平衡，都不利于光子晶体的生长。而在聚苯乙烯小球的垂直沉积自组织生长过程中，保持 60℃ 的温度比较容易获得高品质的聚苯乙烯 Opal。图 20.2-7 是 Y.H.Ye 自组织生长的光子晶体及其透过谱。



(a) 光子晶体的 SEM 照片



(b) 光子晶体的透过谱

图 20.2-7　自组织生长的光子晶体及其透过谱

S.L.Kuai 详细研究了相对湿度对垂直沉积自组织生长聚苯乙烯 Opal 的影响，指出过高的湿度会降低溶剂的蒸发，从而抑制有序晶格的持续生长，增加光子晶体结构中的缺陷。

人们对二氧化硅 Opal 的制备也进行了较为详细的研究。P.Jiang 详细研究了二氧化硅小球的直径和二氧化硅小球悬浊液的浓度对生长的二氧化硅光子晶体 Opal 的影响，并利用直径为 397 nm 的二氧化硅小球获得了小面积的二氧化硅单晶 Opal。Y.A.Vlasov 将一块洁净的硅片垂直插入直径为 855 nm 的二氧化硅小球的乙醇悬浊液中，并在样品池中设置一温度梯度场，从样品池的底部到顶部，温度逐渐降低，样品池底部温度为 80℃，而样品池顶部的温度是 65℃。温度梯度场不但有效抑制了大尺寸二氧化硅小球由于重力而引起的向样品池底部的沉积速度，而且保持了有序晶格的生长速度与二氧化硅小球向晶格前沿的输运速度之间的平衡，从而获得了大面积、高品质的单晶二氧化硅光子晶体 Opal，其 SEM 照片如图 20.2-8 所示。



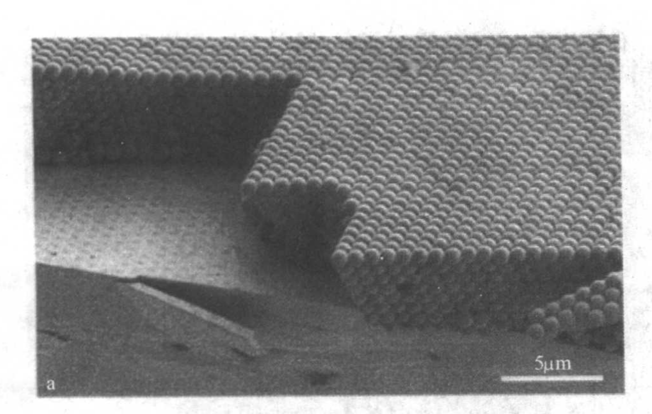


图 20.2-8　自组织生长的二氧化硅单晶 Opal

(2) 反 Opal 的制备

自组织生长的光子晶体 Opal，其折射率对比较低，不具有完全光子带隙。但是，人们在研究中发现，如果以自组织生长的光子晶体 Opal 为模板，利用物理的或者化学的办法，向其空隙中填充高折射率材料（折射率大于 2.8），然后将模板去除，得到高介电背景下的空气球面心立方密堆积结构，即反 Opal 结构，就有可能获得完全的光子带隙。反 Opal 的制备，正是基于这种思想。通常是以自组织生长的二氧化硅 Opal 或者聚苯乙烯 Opal 作为模板，然后向其空隙中填充高折射率材料，如硅和二氧化钛等。

人们首先想到的就是制备硅反 Opal。Y. A. Vlasov 和 A. Blanco 利用化学气相沉积技术在自组织生长的高品质的二氧化硅模板中填充硅，利用化学腐蚀的办法去除模板后获得了高品质的单晶硅反 Opal，光子晶体的结构如图 20.2-9 所示。倪培根和 J. E. G. Wijnhoven 利用负压渗透技术在自组织生长的聚苯乙烯光子晶体模板中填充二氧化钛，去除模板后获得了高质量的二氧化钛反 Opal。

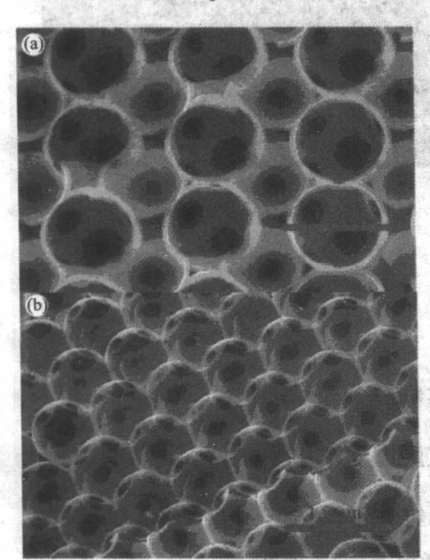


图 20.2-9　单晶硅反 Opal
(a)（110）面；(b)（111）面

A. Blanco 将硫化镉填充到自组织生长的二氧化硅光子晶体模板中，去除模板后获得了硫化镉反 Opal，并详细研究了其光学特性。光子晶体如图 20.2-10 所示。

B. Li 利用溶胶－凝胶技术将铁电材料（Pb，La）（Zr，Ti）O_3 填充到自组织生长的聚苯乙烯光子晶体模板中，获得了可见光波段宽带隙的（Pb，La）（Zr，Ti）O_3 反 Opal，如图 20.2-11 所示。

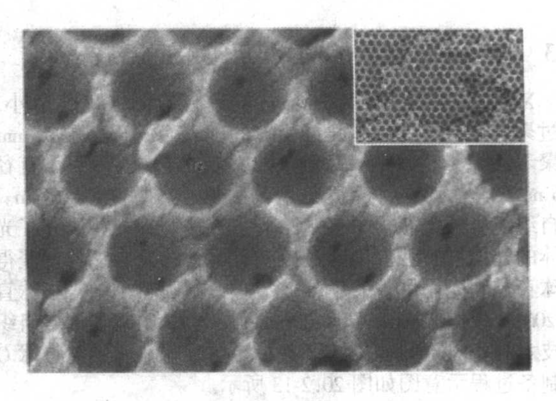
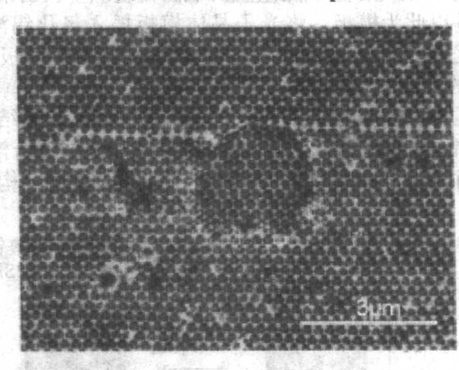
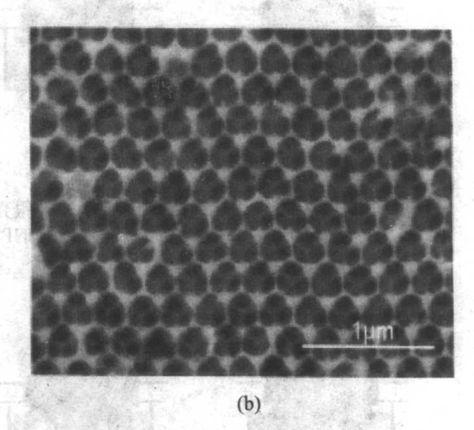


图 20.2-10　硫化镉反 Opal



(a)



(b)

图 20.2-11　铁电（Pb，La）（Zr，Ti）O_3 反 Opal

G. V. Freyman 利用化学气相沉积技术将金属钨填充到二氧化硅光子晶体模板的空隙中，制备出金属钨反 Opal，如图 20.2-12 所示。

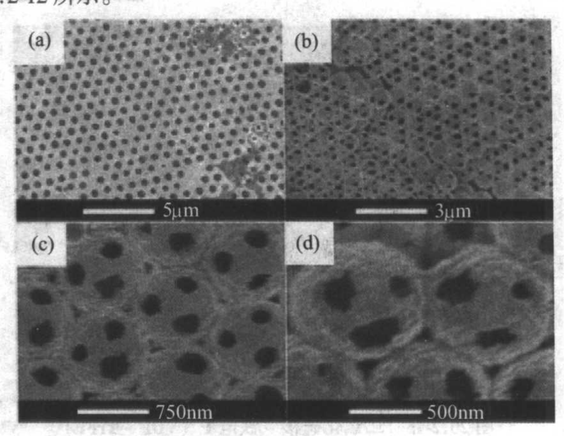


图 20.2-12　金属钨反 Opal

2.3　核-壳球结构 Opal 和反 Opal 的制备

X.L.Xu 利用直径为 300 nm 的单分散的二氧化硅小球，通过聚合反应，在二氧化硅小球的外表面沉积一层 96 nm 厚的聚苯乙烯，然后用 HF 酸除去二氧化硅，就得到了直径为 396 nm 的单分散的、空壳的聚苯乙烯小球，壳厚 96 nm。通过自组织生长，获得了聚苯乙烯空心球 Opal，并研究了光子晶体的光散射特性。他通过控制有机物的聚合过程，获得了小球直径和壳厚可控的单分散空心聚苯乙烯小球，小球直径从 200 nm 到 700 nm，壳厚 20 nm 到 100 nm，并利用自组织生长技术制备出不同波段的聚苯乙烯空心球 Opal。空心球 Opal 的制备过程示意图如图 20.2-13 所示。

王振林研究小组利用垂直沉积法自组织生长出聚苯乙烯 Opal，并以此为模板，将光子晶体模板插入氯化锡溶液中，使聚苯乙烯小球的表面覆盖 Sn^{2+} 离子，然后将模板插入含银离子的溶液中，被还原的银就沉积在聚苯乙烯小球的表面形成一层银外壳。由此形成聚苯乙烯核-金属银壳结构的三维光子晶体。如果将光子晶体插入甲醇和苯的混合溶液中，就得到了金属银空壳结构的三维光子晶体。空壳结构光子晶体及其制备过程如图 20.2-14 所示。

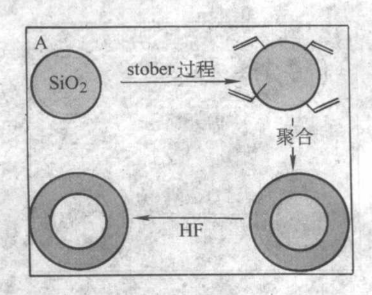
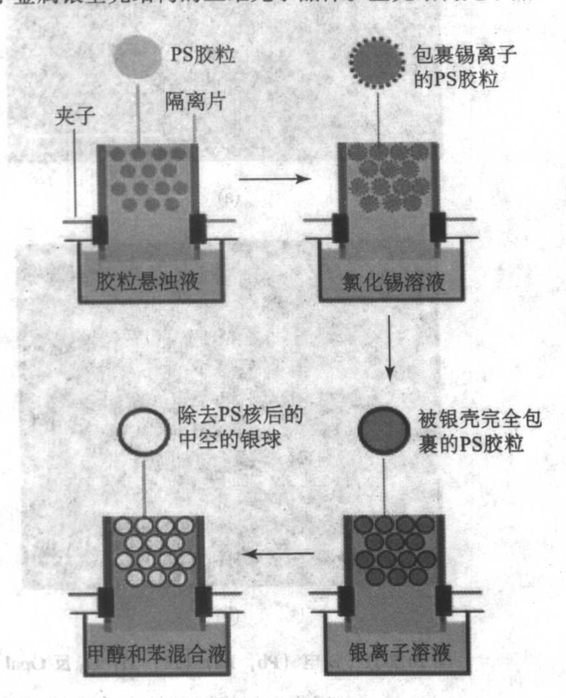
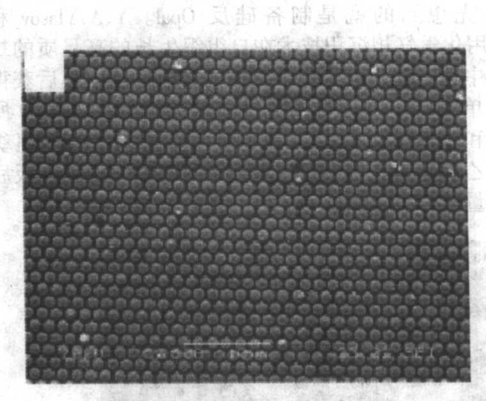


图 20.2-13　空心球 Opal 的制备过程示意图

T.B.Xu 利用渗透技术，在自组织生长的二氧化硅光子晶体模板中填入铁电聚合物 Poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) [P (VDF-TrFE)]，在二氧化硅小球的表面形成一层铁电球壳，从而生成了二氧化硅核-铁电 P (VDF-TrFE) 壳结构的三维光子晶体。图 20.2-15 为其制备的复合体光子晶体。



(a) 制备过程



(b) 光子晶体的SEM照片

图 20.2-14　空壳结构光子晶体及其制备过程

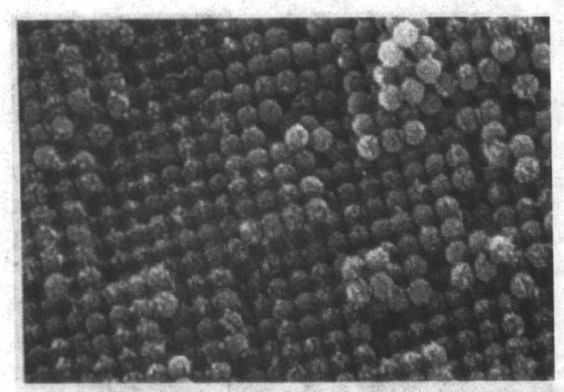


图 20.2-15　二氧化硅核-铁电 P (VDF-TrFE) 壳结构的三维光子晶体

3　微加工技术的利用

3.1　二维光子晶体研制

3.1.1　微加工方法主要步骤

(1) 制版

很多在平板波导结构上制作的二维光子晶体方面的重要的研究结果主要是利用制版方法来定义光子晶体图案。考虑到较小的晶格常数（周期在 200～700 nm 范围，并希望实现小于 100 nm 的特征尺寸），通常的光刻制版已经不能满足要求。流行的制版方法是电子束直接曝光制版。这种方法已经被很多研究组用来制作可见光和近红外波段光子晶体。也有些研究者运用多光束全息法形成三角形图案制版方式，并被用来产生二维周期结构。另外还有深紫外曝光、X 射线曝光、电子束投影曝光等制版方法。



(2) 掩模板

二维光子晶体最合适的结构是在半导体上刻蚀一系列很小的深孔，这需要高精度的深刻蚀或较大选择比的刻蚀，所以通常采用的传统的湿法刻蚀不能满足要求了。但加电场的湿法腐蚀是个例外。

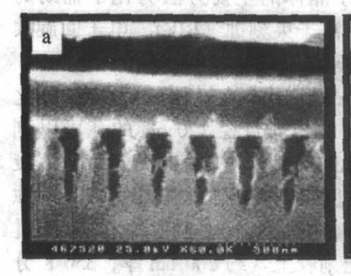
成功实现刻蚀最重要的因素之一是选择合适的掩模层。要实现深刻蚀，通常需要加一层介质模板转换层。这一层（一般是 SiO_2 或 Si_3N_4）通常选用氟化物。考虑到对光刻胶的腐蚀较小，常用 CH_3、CF_4 或 C_2F_6 等氟化物。掩模越厚，抗等离子体刻蚀的时间越长，则刻蚀到半导体中的深度越深；掩模越薄，光刻胶越薄，所刻蚀图案的精度越高。因此，介质掩模板厚度的选择通常取折衷办法，典型取值范围为 100～200 nm。一般来说，以上介质掩模板（SiO_2 或 Si_3N_4）的腐蚀速率在 15～20 nm/min。

Moosburger 等发展并比较了加工作为脊形波导激光器腔镜的二维光子晶体所用的三种模板：一是 Ti/Cr/Ti 的三层金属模板；二是用于湿氧化的 AlAs 模板；三是二氧化硅模板。他们加工的脊形波导激光器中间为一条形波导，两端分别为一个解理面和一个二维光子晶体作为反射镜。材料是采用分子束外延方法生长的 InGaAs/AlGaAs 量子阱有源材料。脊形波导刻蚀是用 150 nm 厚的 Ni 为模板，利用刻蚀气体为 Cl_2/Ar 的电子回旋共振－反应离子束刻蚀方法（ECR-RIE）刻蚀而成。光子晶体制作的总体方案为：先在材料表面上沉积一层选定的模板（上述三种模板之一），然后在模板上旋涂一层 500 nm 的 PMMA，用工作电压为 100 kV 的电子束制版方法定义二维光子晶体的结构，再采用干法刻蚀方法刻蚀二维光子晶体。为了使二维光子晶体具有高的反射率，需要刻穿整个波导层直到下包层。为了研究反射率对波长的依赖性，在 *ΓM* 和 *ΓK* 方向上晶格常数定为 a = 160～400 nm 范围。下面给出用这三种模板时的具体做法。

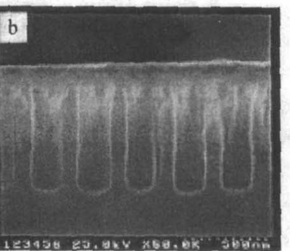
1）三层金属模板　从上至下三层金属依次为 20 nm Ti、100 nm Cr、30 nm Ti。定义在 PMMA 层上的二维光子晶体结构用 CCl_2F_2/Ar 等离子体的 ECR-RIE 方法转移到 20 nm Ti 层，然后用 Cl_2/O_2 Ar 化学物刻蚀将其转移到 100 nm Cr 层，再用 CCl_2F_2/Ar 等离子体刻蚀将其转移到 Cr 和半导体材料之间的 30 nm Ti 层。最后用 Cl_2/Ar 等离子体刻蚀方法将二维光子晶体结构刻蚀到半导体材料上，其典型的刻蚀深度可以达到 600 nm。光子晶体刻蚀好以后要去掉小孔内的金属，不然会影响激光特性。这种金属模板比较持久耐用，而且不依赖于所要刻蚀的半导体材料的种类。但它很复杂，依赖于最佳的刻蚀速度，刻蚀最下一层 Ti 时一旦达到 AlGaAs 的表面就停止刻蚀，往往由于最下一层 Ti 的不完全刻蚀，使最后 AlGaAs 上的小孔呈圆锥形（如图 20.2-16a 所示）。

2）基于 AlAs 层的湿氧化的模板　在材料生长时在波导上包层内嵌入一层 60 nm 厚的 AlAs。再在材料表面涂一层 500 nm 厚的 PMMA，将在其上用电子束定义好的结构用 Cl_2/Ar 刻蚀直接转移到 AlAs 层，在其上打穿孔，然后用湿氧化方法将 AlAs 层转化为 Al_2O_3 模板，它能经受较长时间刻蚀，以刻穿半导体波导层一直到下包层。这种模板的优点是不需要制作其他附加模板；主要缺点是依赖于外延层材料的结构，主要是 GaAs 基材料，不能使用其他材料，并且不具有长时间的稳定性。其刻蚀效果如图 20.2-16b 所示。

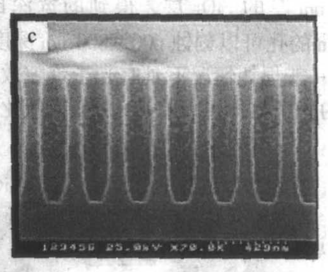
3）二氧化硅模板　利用 CHF_3/Ar ECR-RIE 刻蚀方法可以将在 PMMA 上定义的结构直接转移到 100 nm 厚的二氧化硅层上。100 nm 厚的二氧化硅层是较佳厚度，这样上面旋涂 500 nm 厚的 PMMA 胶，即可达到直接由 PMMA 胶上转移图形，而不需要任何中间模板。用这种模板在 AlGaAs 材料上获得最好质量的孔，其深度可达 700 nm，如图 20.2-16c 所示。这种模板不依赖于所用的材料种类。



(a) 使用三层金属模板



(b)使用ALAs湿氧化模板



(c) 使用二氧化硅模板

图 20.2-16　不同模板的打孔效果

研究者用前两种方法制作出了条形波导激光器，并测出了两者出射光的斜率效率对二维光子晶体晶格常数的依赖关系，给出了一些典型数据，如使用第一种模板，晶格常数为 350 nm，激光器阈值电流为 18 mA，斜率效率为 0.17 W/A。他们还用转移矩阵法计算了相应的反射谱。制作的孔质量越好，实验结果和理论符合得越好。

掩模板的直接解决办法是使用光刻胶本身。在干法刻蚀过程中，光刻胶会很快地被刻蚀掉，因此其刻蚀深度相当有限，特别是要实现高精度图案需要薄的光刻胶，限制了光刻胶的直接使用。Ryu 等人发展了一种用 PMMA 胶作为刻蚀掩模板的方法。首先在 InP/InGaAsP 晶片表面均匀涂上 100 nm 厚浓度为 2% 的 PMMA，然后利用电子束曝光技术在其上定义二维光子晶体图案。再使用氩离子照射合适时间以改变 PMMA 的特性，达到固化作用。这种硬化的 PMMA 可作为很好的掩模板，以备 CAIBE 化学辅助离子束刻蚀。CAIBE 在 250℃温度下在氩气和氯气环境下进行，刻蚀速率达到 1 μm/min。残留的 PMMA 可以使用 O_2 去除。最后，用高选择性的 HCl 湿法腐蚀方法使蚀了光子晶体图案的 InGaAsP 层与衬底的 InP 层隔离，变为悬空结构。加工步骤如图 20.2-17 所示。

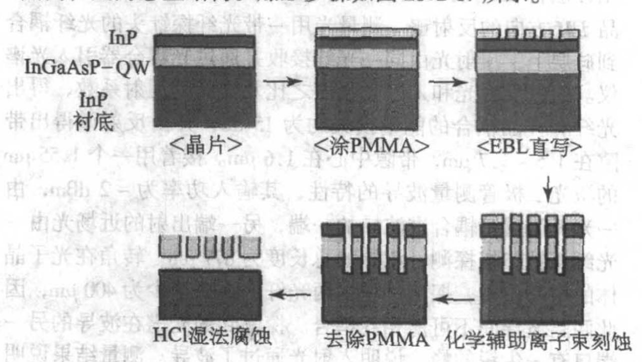


图 20.2-17　只以 PMMA 为掩模的 InP 材料光子晶体微加工过程

(3) 刻蚀

干法刻蚀方法是光子晶体制作最主要刻蚀方法，另外还有一些其他的方法，如电化学方法、垂直选择性氧化法，多孔硅方法，堆积方法、压印方法和自组装方法等。

1) 干法刻蚀　刻蚀光子晶体的主要方法为化学辅助的离子束刻蚀（CAIBE）、反应离子束刻蚀（RIE）、电子回旋共振刻蚀（ECR）和感应耦合等离子刻蚀（ICP）。

标准的刻蚀 GaAs/AlGaAs 半导体的气体是氯气或氯化物，可以达到很大的宽深比 20:1（直径 120 nm 的孔可以刻蚀约 2.5 μm 深度）。在 CAIBE 技术中，准直的高能量束流轰击在样品上，因而孔的陡直度很好并能大大减小用 RIE 刻蚀带来的滞后效应。T.F.Krauss 等研制 GaAs/AlGaAs 的标准过程是使用电子束在 PMMA 光刻胶上（约 200 nm 厚，350 K 分子重量）制版，然后利用 $SiCl_4$ 辅助的 RIE 刻蚀系统将图形转移到 150 nm 厚的 SiO_2 层，得到的宽深比为（6～8）:1（例如 100 nm 的孔可以刻蚀 600～800 nm 深度）。这足以保证波导结构在一般损耗情况下具有光子带隙效应。

InP 基的光子晶体可以在 CH_4/H_2 或氯化物等离子体环境下刻蚀。尽管在 CH_4/H_2 环境下能实现陡直的侧壁和非选择性刻蚀，但这个过程在聚合物结构上遇到了困难，晶格常数很难达到 0.5 μm 以下尺寸。这个问题可以利用氯化物等离子体刻蚀来解决。

2) 电化学刻蚀方法　该方法也叫电极刻蚀生长法，可用于制备二维光子晶体，在 Si 和 Al 材料上可以获得很好的宽深比。Gruming 等首先用它来制作光子晶体。它的另外一个目标是要实现相对于波长近似无限深的孔的阵列。这种方法可做到 340 μm 的深度，带隙出现在波长为 40 μm 附近，所刻蚀孔直径达 6.2 μm，宽深比 > 50:1，优于通常的干法刻蚀的宽深比 10:1。由于一般的化学方法只能产生 1～50 μm 的大孔，因此该方法常用来制备大孔硅。这种方法制备的大多数的光子带隙材料是工作在中红外和远红外区域。

带隙在可见光范围的光子晶体可以使用 Al 柱状电极生长的方法实现。这些柱子生长在以规则的、弧形窝状阵列为种子的表面。Masuda 等实现了有很好的宽深比，孔径为 70 nm，周期为 100 nm 的孔阵列。

一般的微加工过程总结如图 20.2-18 所示

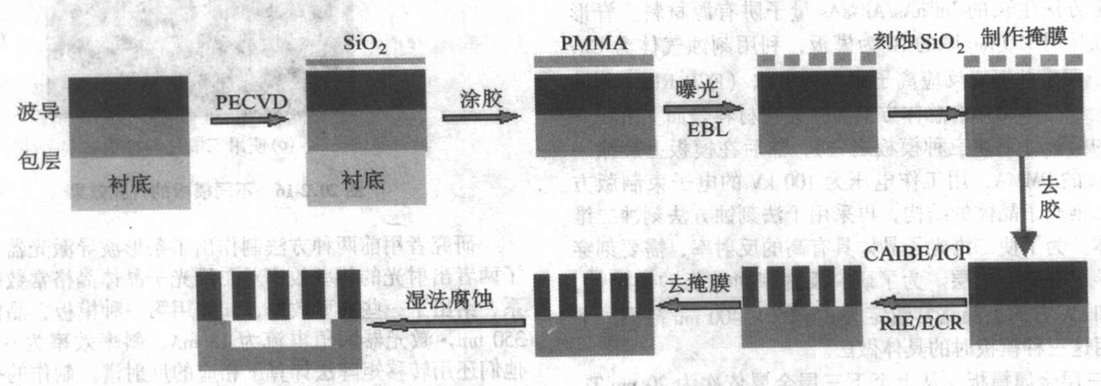


图 20.2-18　一般的微加工过程

3.1.2　基于不同材料的具体微加工方法

(1) Si 材料

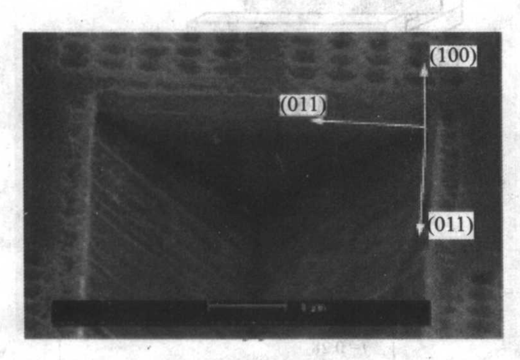
Tokushima 等实验研究了高透过率的具有 120°弯曲角度的二维光子晶体波导。他们加工光子晶体方法如下：通过热氧化方法在硅表面形成一层 150 nm 厚的二氧化硅，然后在其上涂一层光刻胶，用多次曝光技术在光刻胶上刻蚀三角形光子晶体结构，晶格常数和小孔直径分别定为 0.8 μm 和 0.76 μm。接着用 CH_4 和 H_2 混合气体的反应离子束刻蚀将该结构转移到二氧化硅掩模层上，这样二氧化硅层就可以充当刻蚀硅层的掩模。再用氯氧混合气体的电子回旋共振等离子刻蚀法将 SiO_2 模板上的结构刻蚀到硅层上。他们测量了样品 ΓM 方向的反射谱。测量光用一带光纤探针头的光纤耦合到硅层上，反射光由同一光纤接收并通过光耦合器引入光谱仪。通过反射光和入射光强度之比及样品的反射系数，得出光纤和样品耦合的能量损失约为 15 dB，并由反射谱得出带隙在 1.5～1.7 μm，带隙中心在 1.6 μm。接着用一个 1.55 μm 的激光二极管测量波导的特性，其输入功率为 −2 dBm，由一光纤微透镜耦合进波导的一端，另一端出射的近场光由一光纤探针扫描探测。波导的总长度为 877 μm，转角在光子晶体的中心位置，探测过程中两光纤的距离至少为 400 μm，因此两路波导间不可能相互耦合。探测到的光谱在波导的另一端口有一尖锐的峰，说明入射光通过了波导。测量结果说明制备的光子晶体是成功的。

(2) InGaAsP 量子阱材料

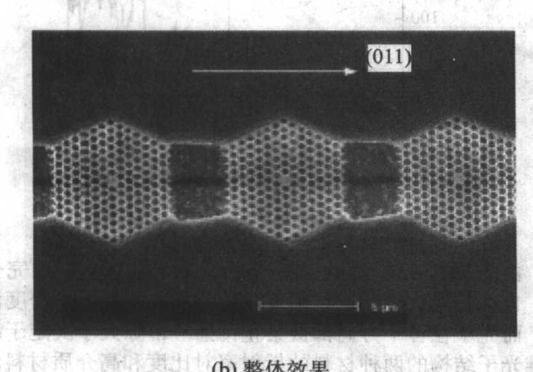
用来研制二维光子晶体的材料一般是厚度为 200～300 nm 左右的薄膜波导层，下面一般做成悬空的空气层。这一薄膜层由汽相沉积法生长。薄膜层包括四层 1.2% 应变性的 InGaAsP 量子阱，被 20 nm 左右的非应变的 InGaAsP 的垒层所隔开。该量子阱材料室温下光致发光光谱范围为 1 400～1 650 nm附近，中心波长在 1 500 nm。在最后一层的垒层的顶层加有 60 nm 厚的 InP 保护层，以在刻蚀过程中保护量子阱结构。该层在样品研制成功的最后一步可以被选择性去除。材料外延生长以后，抗刻蚀的掩模层沉积在样品表面，这种掩模板由等离子体增强的化学汽相沉积的 160 nm 厚的 SiN 和 5 nm 厚的 Cr 及电子束蒸发的 45 nm 厚的 Au 组成。然后，将 100 nm 厚的 2%PMMA 层旋涂在 Au 掩模上。PMMA 由 3:7 的乙氧基乙醇（2-ethoxyethanol）和甲醇混合物配比 50 s 而成。三角晶格及方形晶格光子晶体由电子束制版法定义在 PMMA 上。它们的晶格常数分别是 460 nm 和 560 nm，孔径和晶格常数的比率由 0.21 变化到 0.42。电子束制版之后，光子晶体图案在离子束（IBE）刻蚀设备上用氩离子刻蚀转换到 Cr/Au 金属层中。定义了图案的 Cr/Au 层再用 CF_4 干法刻蚀转换到 SiN 层。这一过程制备了一个精确并牢固的 SiN 掩模板。这些光子晶体图案随后利用 ECR 刻蚀转移到半导体层，深度达 400 nm。使用的刻蚀气体为 38/24/12 cm^3/s $CH_4/H_2/Ar$ 混合气体。射频功率设为 300 W，微波功率设为 600 W。



ECR 的刻蚀速率大约是 1 nm/s。这一方法可以实现高质量的表面形貌和很好垂直度的结构。ECR 刻蚀完成后，金属层就被彻底去除了。然后，在 RIE 设备上使用氧等离子体去除掉残留的聚合物。在以上 ECR 和氧等离子体刻蚀中，对 SiNx 和 InP 的刻蚀的选择比大约为 1:6。在金属层去除后，可以再使用 CF_4 等离子体的 RIE 刻蚀去除掉 SiN_x 模板。最后一步是湿法化学腐蚀，去掉光子晶体薄膜下的 InP 层，形成悬空结构，并同时去掉其上层的 60 nm 厚的 InP 盖帽层以形成平整的表面层。湿法刻蚀在$HCl:H_2O=4:1$ 的 0℃的冰水混合物中进行。这一过程同样也会使刻蚀的孔壁更光滑，减小由于粗糙造成的光学损耗。这种湿法刻蚀是各向异性的，这对形成悬空结构的光子晶体薄膜非常重要。例如，三角晶格的光子晶体的湿法腐蚀就具有方向性。如果方向不合适，孔较小的情况下很难实现悬空结构。有一种办法可以对各种取向的 InP 材料及各种晶格的光子晶体都适用。这就是在光子晶体的边缘沿着 <0，1，－1> 方向开出较大的孔。由于与光子晶体孔洞有不同的形状以及它的非对称结构，这些开出的大窗口不会形成那种只有光子晶体的小孔才会形成的刻蚀停止层。光子晶体薄层下面的悬空层就可以通过这些大的窗口来进行化学腐蚀，大窗口将沿着 <0，1，－1> 方向快速形成 70°～90°的扇面。在 10 min 内，28 个周期的光子晶体下方，一个 V 字形的入口就可以形成了，如图 20.2-19 所示。



(a) 湿法刻蚀效果



(b) 整体效果

图 20.2-19　InGaAsP 材料光子晶体微加工结果

Painter 等人制作并测试了一个二维光子晶体微腔激光器，垂直方向为一半波长厚的高折射率的平板，通过平板和空气分界面上的全反射将光局限在平板之内，水平方向上用三角形结构的二维光子晶体使光局域在微腔之中。微腔是在 InGaAsP 上加工的，这种量子阱材料的发射峰值波长为 1.5 μm，是用 MOCVD 方法生长在 InP 基底上的，有源区由四层 9 nm 厚 0.85%应变 InGaAsP 量子阱组成，每层之间被 20 nm 厚的 InP 势垒隔开。二维光子晶体结构是在一个改造的 Hitachi S4500-Ⅱ场发射显微镜上的电子束制版方法得到，然后用氩离子刻蚀将该结构转移到一金属模板上，接着用反应离子束刻蚀将其转移到氮化硅模板上，最后用氯气辅助的离子束刻蚀将模板上的结构刻到 InGaAsP 波导层上，这样得到的空气孔将穿透有源区域。再将样品浸在 1℃的 HCl: H_2O（4:1）溶液中，以便蚀刻掉有源区下方的 InP 层，使有源区成为一悬空的薄层，如图 20.2-20a 所示。

Loncar 等人研制了另一种基于三角形光子晶体微腔的激光器，如图 20.2-21 所示，图中 pi（i 为整数）为孔的拉伸系数。他们用 MOCVD 法将四层厚 9 nm、应变性的 InGaAsP 量子阱材料（电子带隙为 1 550 nm）生长在 InP 基底上，中间由 20 nm 厚的 InGaAsP 势垒（电子带隙为 1.22 μm）隔开，该量子阱层生长在 330 nm 厚的 InGaAsP 平板中间，平板下生长一层 1 μm 厚的 InP 过渡层。加工的模板为 40 nm 厚的 Au 和 100 nm 厚的 SiON。用电子束制版在 150 nm 厚的 PMMA 上定义二维光子晶体的结构，然后用氩离子刻蚀将该结构转移到金模板上，接着用 C_2F_6 反应离子束蚀刻将金模板上的图形转移到 SiON 模板上，再用基于氯气的反应离子束将该结构蚀刻到 InGaAsP 上，最后用氢氟酸去掉模板，并在 4℃的温度下用 4:1 的 $HCl:H_2O$ 溶液腐蚀掉下包层，得到悬空结构的平板二维光子晶体。

（3）InAs 量子阱材料

Yoshie 等人用实验证明了有部分边缘移位的单个二维光子晶体微腔可以有很好的局域模，且 Q 值可达到 30 000。在 GaAs 平板上构造三角形孔结构的二维光子晶体，中间由一半径较小的孔形成微腔，然后将包含缺陷的中间一排孔加工成椭圆形，再将这一排孔向 y 正半轴或负半轴移动一点距离。他们在 400 nm 厚的 $Al_{0.94}Ga_{0.06}As$ 上用分子束外延法生长三层 InAs 量子阱材料，并分别由 $Al_{0.16}Ga_{0.84}As$ 覆盖，然后再生长一层 GaAs 保护材料。二维光子晶体由电子束在光刻胶上制版，再由氯气辅助的氩离子束刻蚀将其转移并刻蚀到有源区。将其下方的 $Al_{0.94}Ga_{0.06}As$ 湿氧化成氧化铝，最后用氢氧化钾溶液将氧化铝层全部溶解掉。所得的平板波导厚度为 240 nm，晶格常数为 370 nm，量子阱材料在室温下的辐射波长为 1 240 nm。他们加工了四种不同 p/a 值（$p=0$，0.10，0.15，0.20a，p 为拉伸系数，a 为晶格常数）的样品，小孔半径为 0.28a～0.29a，缺陷孔半径为 0.20a～0.23a。他们将一波长为 830 nm、峰值功率为 1.4 mW 的激光束聚焦成 2 μm 的光斑照射在光子晶体上，出射光由光谱仪探测。他们测试了微腔的光致发光光谱对 p/a 的依赖关系，观测到了分别为 y 偏振和 x 偏振辐射模 SD1 和 SD2，和理论符合很好，并发现两者都随着 p/a 的增大而向长波方向移动。当 p/a 值为 0.20 时达到最大值 2 800，这和理论计算值也很接近。

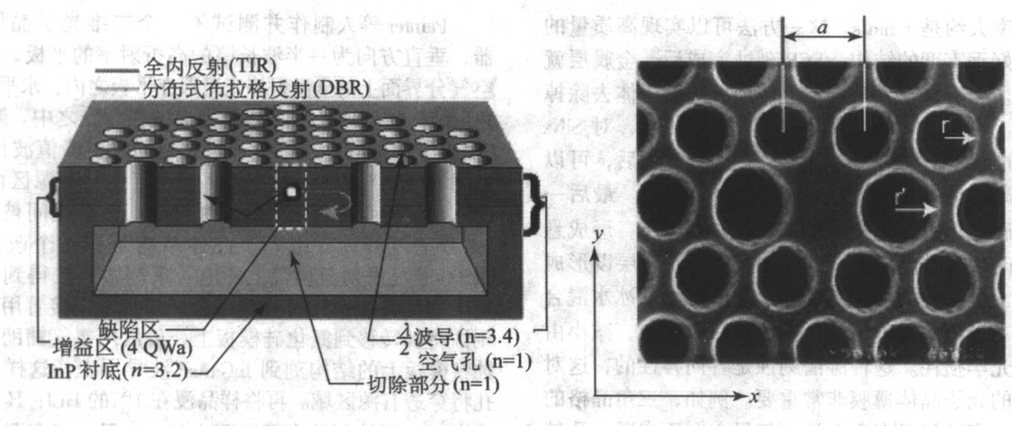
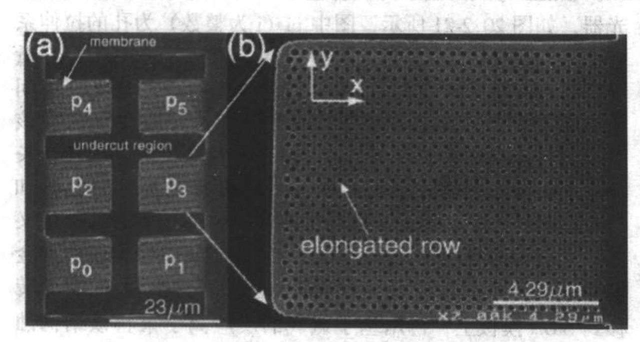


图 20.2-20 二维光子晶体激光器的水平视图和垂直视图



(a) 大范围　　(b) 小范围

图 20.2-21 Loncar 等人加工的六块不同拉伸系数的样品

$p0=0$　$p1=0.05a$　$p2=0.1a$　$p3=0.15a$　$p4=0.2a$　$p5=0.25a$

Kamp 等人制备并测量了嵌在光子晶体波导里的微腔的透过谱。他们在 240 nm 厚的 GaAs 波导中埋入了三层 InAs 量子阱材料，由它们的光致发光作为内嵌光源，再在其上下两面分别加一层 300 nm 厚的 $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$ 和 400 mm 厚的 $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$，然后在样品表面溅镀一层 100 nm 厚的二氧化硅作为掩模。三角形的二维光子晶体结构由 100 kV 的电子束在 500 nm 厚的 PMMA 上制版，然后由基于 CHF_3/Ar 的干法刻蚀将其转移到二氧化硅层上，再由基于 Cl_2/Ar 的电子回旋共振法将其转移到半导体材料上，最后得到的小孔深度为 800 nm。波导结构为在光子晶体中间沿 ΓK 方向移去二排小孔构成，微腔由在波导里改变一些小孔的尺寸构成，研究者加工了四种结构的微腔。所加工的光子晶体晶格常数为 240 nm 和 260 nm，空气填充率为 30%，这样的光子晶体对 TE 波的带隙为 $0.21<a/\lambda<0.30$。实验时由一氩离子激光器激发靠近波导入口处的量子阱材料，其中一部分的光致发光（920～1 100 nm）沿着波导传播，在另一端距离出口 40 μm 处用一显微物镜收集出射光，用一偏振滤波器将 TE 偏振光引入光谱仪，并且从量子阱材料的光致发光中分出一部光来做为参考光，两者比较就可得出光子晶体波导的透射光谱，并可消除入射光场的不稳定性。他们记录到了各个样品的透射谱，和用时域有限差分（FDTD）计算得到的结果符合很好。

3.2 三维光子晶体的制备

（1）积木式堆积方法

三维光子晶体比二维光子晶体的制作难度大得多，但它在三维方向限制光，有比二维光子晶体更优异的性能。人们采用各种办法制作三维光子晶体，比较成功的方法是所谓积木式堆积方法。

图 20.2-22 显示了 Lin 等人在 1998 年研制的三维光子晶体结构图。它是由一系列方柱按照四层为一个周期（周期大小为 a）重复堆积而成。在每一层内，柱与柱之间是平行的，且中心轴之间的距离为 d。相邻层之间的轴的取向相差 90°。每间隔一层柱与柱之间相对距离相差 $0.5d$。最后的结构具有面心四方晶格对称性（f.c.t 结构）。对于特殊情况，当 $a/d=1.414$ 时，晶格变为面心立方。

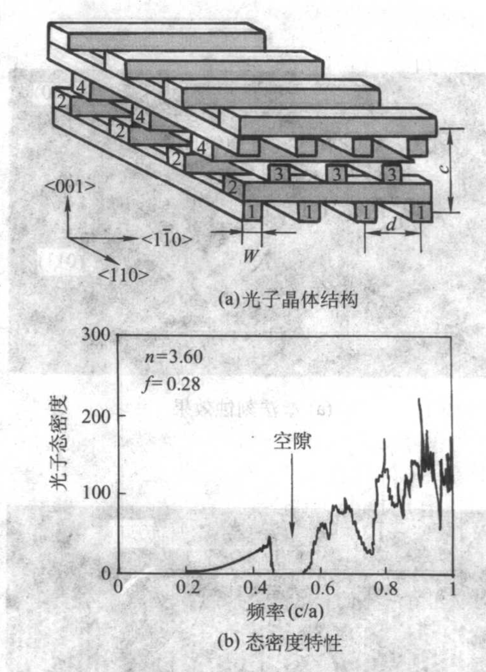
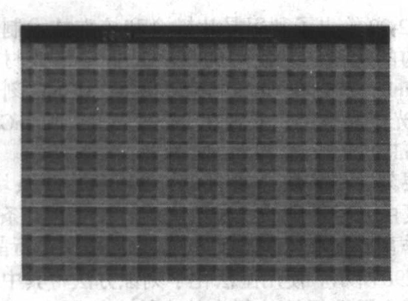


图 20.2-22 光子晶体结构和态密度特性

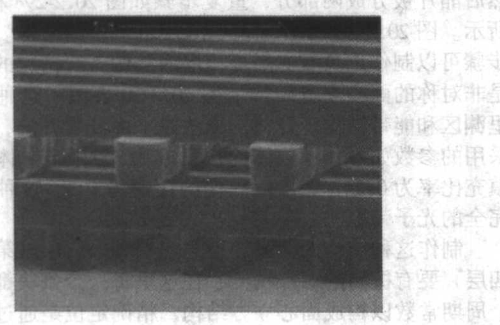
由图 20.2-22 所示的三维光子晶体结构具有 3 维完全带隙，也就是说，在一定频率或波长范围内，光子态密度消失了，而光子在各个方向都被禁止传播。带隙大小决定于组成三维光子结构的两种材料的折射率对比度和高介质材料的占空比。在图 20.2-22 中的材料中，材料的折射率为 3.6，正好是 Si 的折射率，而背景为空气，折射率为 1.0。填充因子 $f=w/d=0.28$，此处 w 是柱子的宽度，计算得到的覆盖整个三维晶格的布里渊区的光子态密度表明，在垂直于堆积方向的光子带隙范围为 $0.46c/a$ 到 $0.56c/a$，其中 $a=1.414d$，c 是真空中的光速。而光子带隙在堆积方向更宽些，其范围为 $0.41c/a$ 到 $0.58c/a$。研究人员还发展了一个五步堆积方



法。每一层，首先沉积合适厚度的 SiO_2，然后刻蚀合适深度的沟槽，再将多晶硅填充到该沟槽中。晶片的表面利用化学或机械方法磨平。这样的过程一步步重复，实现多层堆积。完成了 5 层以上的堆积后，将整个晶片浸入到氢氟酸和水的混合溶液中以去掉最后的 SiO_2。图 20.2-23 为相应光子晶体的微结构图。图 20.2-23a 显示了完成的四层结构的电子束照片。该结构的有效周期面积超过 1 cm×1 cm。图 20.2-23b 所示是该结构的横截面图，可以看出结构也很清晰。相邻柱子的距离是 $d=4.2\ \mu m$，柱子宽度 $w=1.2\ \mu m$，每层的厚度为 1.6 μm。6 in 大小的晶片内所有平面的光滑度控制在 1% 范围。因为该三维结构的准备和研制与 Si 基集成的制作工艺类似，所以该结构可望应用于大尺寸的光电集成器件。



(a) 大范围



(b) 小范围

图 20.2-23　光子晶体微结构照片

研究者使用了响应范围为 2.5~25 μm 的傅立叶红外光谱仪测试了该器件的透过特性。在测试之前，Si 衬底抛光到 0.3 μm 以下的光洁度。器件被切割成 1 cm×1 cm 大小，每层包含 2 400 个柱子，多晶硅层可以近似认为。无限大小的尺寸。红外光沿着 3D 堆积层方向而且是非偏振的。所得信号采用没有堆积的 Si 片的透过信号做归一化处理。沿 3 维光子晶体的 <001> 晶向，也即垂直于衬底方向，得到的透过谱如图 20.2-24 所示。在 10~14 μm 范围可以看到有很明显的透过低谷显示出三维结构的光子带隙。带隙宽度达到 4.5 μm，带隙和带中心比率达到 40%。通过分析透过谱，可以推算光在三维光子晶体中的衰减常数。图 20.2-24 中可以发现，对于 11 μm 的入射波，每个原胞（四层）的衰减为 12 dB。而两层原胞，也就是一个波长的厚度，可以实现 99% 的反射率。

为了判断该带隙的角度依赖性，在实验中，光线沿着由 <001> 到 <110> 方向扫描，入射角度由 0°变化到 60°，而相应的带隙宽度从 4.5 μm 缩小到 3 μm，该结果比理论预测的结果 2.3 μm 还要大些，如图 20.2-25 所示。实验与理论相符证实了这种三维光子晶体具有完全带隙。

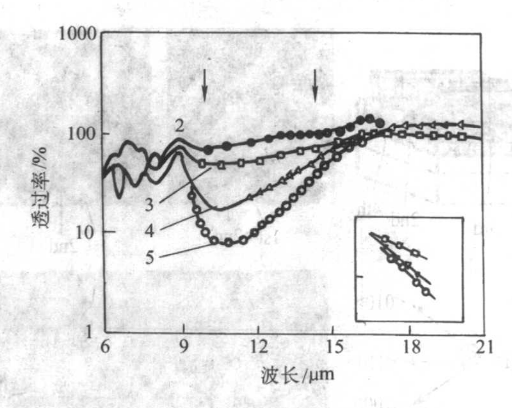


图 20.2-24　三维光子晶体红外透过谱

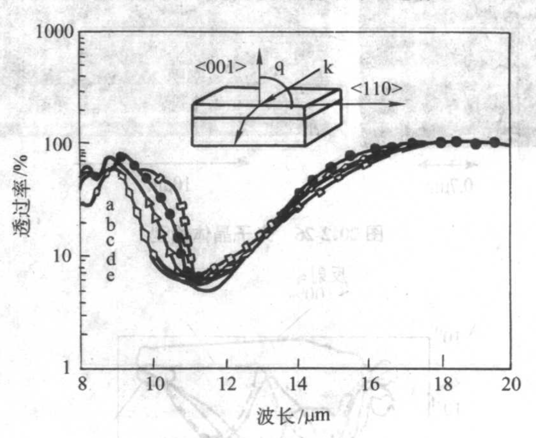


图 20.2-25　透过谱随入射角度的变化

(2) 晶片键合和激光辅助精确校准技术

使用晶片键合和激光辅助精确校准方法是研制三维光子晶体另一重要方法。日本的 S. Noda 老人将 0.7 μm 半导体条块堆积起来构成了三维光子晶体结构，精度为 30 nm，实现了超过 40 dB 的带隙效应（对应于 99.99% 的反射率）。

制作步骤如下（半导体材料为 GaAs 或者 InP）：

1）将两片条状材料的晶片，垂直排列，并在 700℃的条件下进行晶片键合。

2）使用化学刻蚀和干法刻蚀工艺将其中的一个衬底去掉。

3）将具有两层条状材料的一对晶片，使用晶片键合技术，互相垂直构造。再使用激光辅助精确校准技术，将互相平行的第 1 层和第 3 层，第 2 层和第 4 层条状材料相对移动半个周期，就构成了如图 20.2-26 所示的结构。

4）再去掉其中的一个衬底。

如此重复上述步骤，可以一直堆积下去，实现多层积木式的三维光子晶体结构。

影响图案质量的主要因素有：①在 700℃的条件下进行晶片键合时的物质转移效应；②在去掉衬底的过程中的过刻蚀。

调整晶片键合温度，发现 500℃是最适宜的温度。这时物质转移现象得到充分抑制，而键合的质量却仍然很好。为了避免过刻蚀现象，在刻蚀过程中，通过监视堆积条的干涉颜色，来严格的控制刻蚀深度。

图 20.2-27 给出了图 20.2-26 中样品的透射和反射光谱，以及以不同角度入射时的透射光谱。在 1~2 μm 的波长区域成功地观测到了最大值为 23 dB 的衰减及最大值几乎为 100% 的反射率。这表明，带隙效应比之前的三维光子晶体有超过 10 倍的提高。从光学特性上看，这意味着得到了几乎

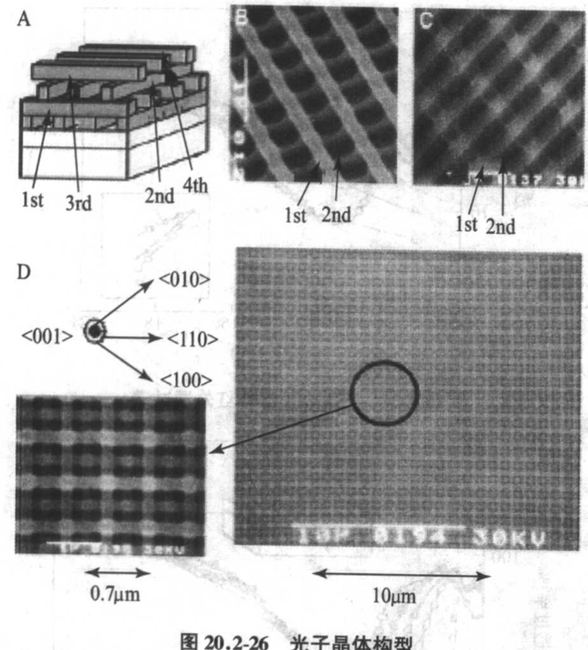
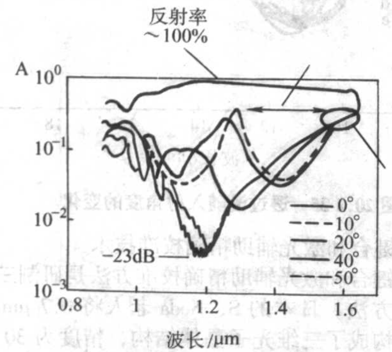
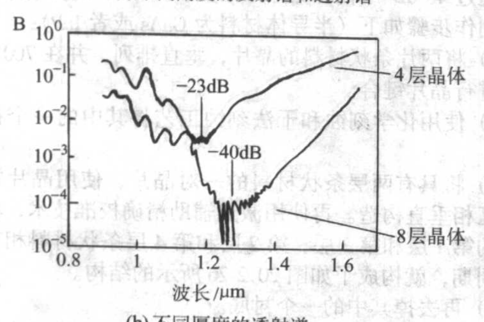


图 20.2-26　光子晶体构型



(a) 不同角度的反射谱和透射谱



(b) 不同厚度的透射谱

图 20.2-27　样品的透射光谱和反射光谱

完美的晶体结构。在图 20.2-27a 中，给出了入射角度从 0°变到 50°，即从 <001>（$\Gamma - X'$）变到 <110>（$\Gamma - K''$）方向时的透射光谱。随着入射角度的增加，光子带隙将发生红移，并在入射角为 40°～50°时趋向于饱和。

在图 20.2-27b 中画出了以垂直角度入射时的透射光谱。观测到了超过 40 dB 的衰减（对应于 99.99% 的反射率）。

图 20.2-28 给出了第一个成功制作出的三维直角的弯曲波导结构。有两个条层，将其中一个直条去掉，形成一个直的空气波导。将这两个条层垂直堆积在一起，以形成一个 90°的弯曲波导。然后，在它们的上方和下方使用完整的光子晶体结构将它们夹在中间。这个波导总共有 12 个堆积层，条的周期为 4 μm，这个波导在相当宽的频率范围内，从 $0.533c/a$ 到 $0.605c/a$ 都具有很高的透过率（>95%）。

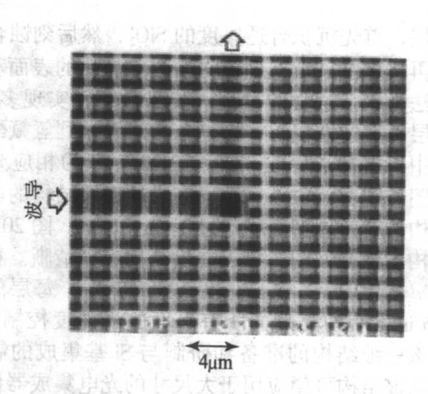


图 20.2-28　三维直角的弯曲波导

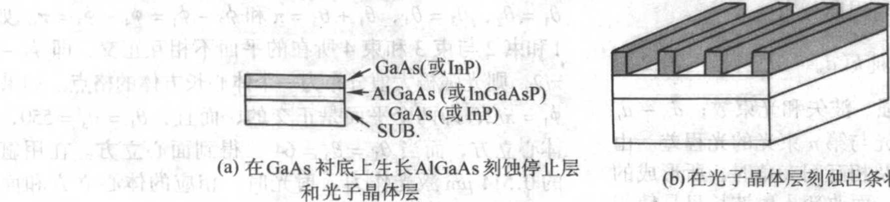
图 20.2-29 给出了利用晶片键合和校准技术制作三维光子晶体结构的示意图。使用的材料是Ⅲ－Ⅴ族材料，例如 GaAs 或者 InP。首先在 GaAs 衬底上生长 AlGaAs 刻蚀停止层和 GaAs 的光子晶体层；或者在 InP 衬底上生长 InGaAsP 刻蚀停止层和 InP 的光子晶体层，如图 20.2-29a 所示。接着，在光子晶体层刻蚀出条块，如图 20.2-29b 所示。条块的周期、宽度和厚度由光子带隙的波长所决定。一对具有条状图案的晶片相互垂直放置堆积起来，并在 H_2 环境中进行晶片键合，如图 20.2-29c 所示。使用湿法化学刻蚀方法将其中的一个衬底和刻蚀停止层选择性的逐步的去掉，如图 20.2-29d 所示。然后晶片被分成两部分，重复步骤如图 20.2-29c 和 20.2-29d 所示。图 20.2-29e 示出了具有 4 层堆积层的结构。重复上述步骤可以制作出具有 8 层堆积层的结构。所构成的晶体结构是非对称的面心立方结构。图 20.2-30 表明了这种结构的布里渊区和能带结构。计算的方法是平面波展开法，计算中所采用的参数如下：半导体的折射率为 3.2，半导体对空气的填充比率为 0.25，厚度对周期的比值为 0.3。这种结构具有完全的光子带隙。

制作这种结构的关键在于第一层和第三层（第二层和第四层）要有极高的对准精度，在这里每一个条块都要平移半个周期常数以构成面心立方结构。精确定位是通过观察一激光束的衍射图样来实现。每一个单独的条层都是一个衍射光栅，照射在衍射光栅上的激光束如图 20.2-31a 所示，其中直条的周期为 4 μm。当两个平行的条状材料层的相对位置变化时，高阶衍射图样的亮度会发生变化。理论计算结果如图 20.2-31b 所示。当相互平行的条状材料层的相对位置变化刚好半个周期时，±1 阶衍射图样的变得最小。利用这个现象，可以达到非常高的校准精度。

S. Noda 等人还利用晶片键合和激光辅助校准方法将量子阱有源层内嵌到所研制的三维光子晶体中，以此来研究三维光子晶体对光辐射的控制作用。如图 20.2-32 所示是晶格常数为 0.7 μm 的 GaAs 条状材料晶片键合方法堆积构成的三维光子晶体结构。在晶体的中间位置放置了 InGaAsP 量子阱材料层，发光的中心波长为 1.55 μm。

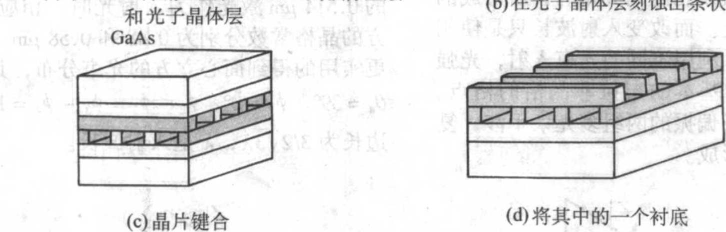
制作步骤如下：首先，使用晶片键合以及激光辅助校准技术，在 GaAs 衬底上沉积 GaAs 单晶层，以构成 GaAs 基的光子晶体结构。其次，在 InP 衬底上生长包含 InGaAsP 多量子阱的有源层，将有源层 InGaAsP 量子阱键合到 GaAs 基光子晶体结构的顶部。在这一过程中，晶片键合的条件要作一些改变，这是因为 GaAs 衬底上的 GaAs 光子晶体结构和 InP 衬底上的 InGaAsP 多量子阱层在热膨胀系数上有很大的差异。可以采用有效的分步式晶片键合技术，其中包括在低温下加热较长的时间，InP 衬底的减薄以及高温加热技术。然后，将第二层 GaAs 材料的光子晶体键合在发光层之上。最终实现了 5 层和 9 层三维光子晶体结构，如图 20.2-32a 所示。发光层也是由条块构成的，因而保证了光子晶体结

构的周期性。每一层（包括发光层）的周期长度，每个条块的宽度和厚度，分别被设计成 0.7 μm、0.2 μm、0.2 μm，光子带隙处于光通信的波段（1.55 μm）。实验测试也证明了这一点，而且在很宽的波长区域范围内都观测到了 PL 谱的抑制。在 9 层结构的样品中，从 1.45 μm 到 1.6 μm 的波长范围发光抑制达到了 -20 dB。PL 谱抑制的波长范围与测量传输光谱得到的光子带隙位置是一致的。



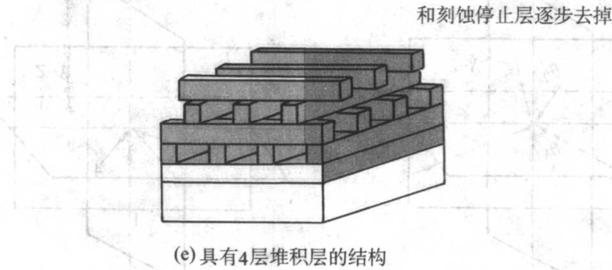
(a) 在GaAs衬底上生长AlGaAs刻蚀停止层和光子晶体层

(b) 在光子晶体层刻蚀出条状图案



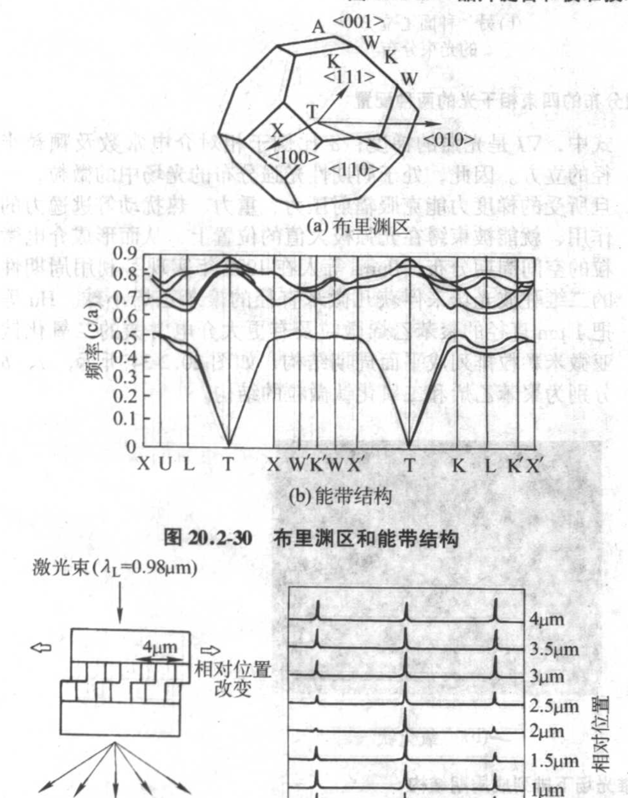
(c) 晶片键合

(d) 将其中的一个衬底和刻蚀停止层逐步去掉



(e) 具有4层堆积层的结构

图 20.2-29　晶片键合和校准技术制作三维光子晶体结构的示意图



(a) 布里渊区

(b) 能带结构

图 20.2-30　布里渊区和能带结构

(a) 利用观察激光衍射光斑方法的激光校准堆积光子晶体的原理图

(b) 正负一级衍射光斑的强度相对于两条平行直条的位置

图 20.2-31　利用衍射图样进行精确定位

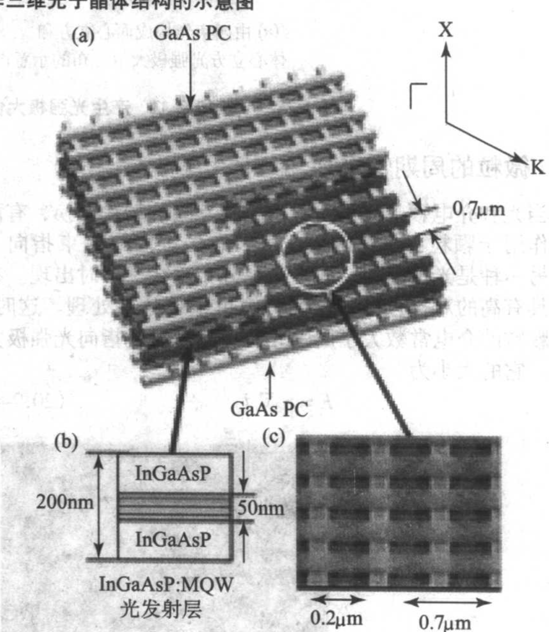


图 20.2-32　三维内嵌有源层的光子晶体结构

（a）三维光子晶体整体框图；
（b）在 9 层三维光子晶体中间层的 InGaAsP 量子阱发光层；
（c）量子阱层及其下的 GaAs 光子晶体的扫描电镜照片

4　多光束干涉

4.1　多光束干涉形成光强周期分布

多光束干涉的原理是人们熟知的。当波长相同，偏振方向重叠，位相关系固定的两束光相交时，就会出现明暗相间的条纹。其光强极大值之间的距离 D 与入射波长同量级

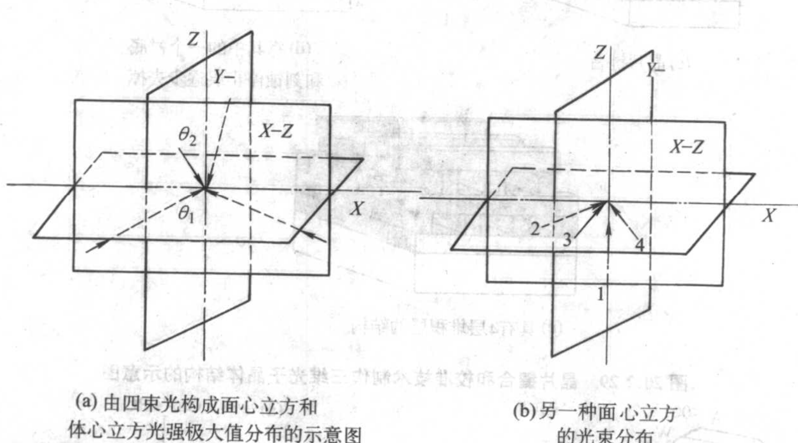
$$D = \lambda / 2\sin(\theta/2) \quad (20.2\text{-}2)$$

式中，λ 是入射波长；θ 是两束光的夹角。当 N 束强度相等，偏振方向重叠的平面波相干涉时，每一对光束都将形成一系列的光强极大值平面，多个不同的光强极大值平面交叠起来就构成了光强极大值的空间周期分布

$$I(x,y,z) = I_0\left\{N + 2\sum_{m\neq n}^{N}\cos[k(d_m - d_n)]\right\} \quad (20.2\text{-}3)$$

这里，I_0、k 和 N 分别是入射光强、波矢和光束数；$d_m - d_n$ 是空间（x，y，z）点上第 m 束光与第 n 束光的光程差。由此可知，当改变入射光束的数目及相互间夹角时，所形成的光强极大值的分布类型随之改变。而改变入射波长只是使相应的晶格常数变化。已经证明，利用不同的光束入射，光强极大值的分布能模拟所有 14 种基本的布拉菲晶格的格点。最近的研究表明，用不同波长或偏振的两组多光束干涉，复合结构，如金刚石结构，也能形成。

图 20.2-33a 给出的是由四束光构成面心立方和体心立方光强极大值分布的示意图，θ_i 和 φ_i（$i = 1-4$）分别为四束光的极角和方位角。束 1 和束 2 同在一个平面，并对称分布在 Z 轴两侧。同样，束 3 和束 4 同在另一平面。它们满足 $\theta_1 = \theta_2$，$\theta_3 = \theta_4$，$\theta_1 + \theta_3 = \pi$ 和 $\phi_2 - \phi_1 = \phi_4 - \phi_3 = \pi$。如果束 1 和束 2 与束 3 和束 4 所在的平面不相互正交，即 $\phi_3 - \phi_1 \neq \pi/2$，则光强极大值分布为一个体心长方体的格点。如果 $\phi_3 - \phi_1 = \pi/2$，即两个平面是正交的，而且，$\theta_1 = \theta_3 = 550$，得到体心立方，而当 $\theta_1 = \theta_3 = 64°$，得到面心立方。在用氩离子的 0.514 μm 激光作为入射光时，相应的体心立方和面心立方的晶格常数分别为 0.48 和 0.58 μm。图 20.2-33b 给出一种更实用的得到面心立方的光束分布，其中 $\theta_1 = 0°$，$\theta_2 = \theta_3 = \theta_4 = 39°$，$\phi_1 = 0°$，$\phi_2 - \phi_3 = \phi_3 - \phi_4 = 120°$，相应的立方体的边长为 $3/2\sqrt{3}\lambda$，λ 是入射波长。



(a) 由四束光构成面心立方和体心立方光强极大值分布的示意图

(b) 另一种面心立方的光束分布

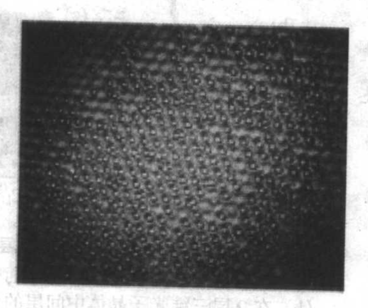
图 20.2-33　产生光强极大值周期分布的四束相干光的两种配置

4.2　微粒的周期性排列

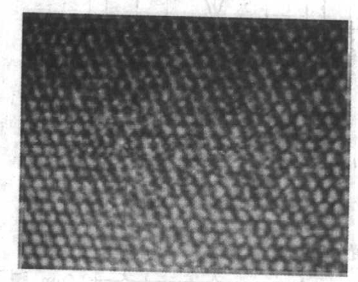
当光和介电颗粒作用时，由于相互间的动量交换，有两种力作用于颗粒：一是辐射压力，它的方向与光束指向一致；另一种是光梯度力，即当光强分布存在梯度时出现。在颗粒具有高的对称性时，这两种力可以被分别处理。这时，如果颗粒的介电常数大于周围介质，梯度力就指向光强极大值处。它的大小为

$$F = \alpha \nabla I \quad (20.2\text{-}4)$$

式中，∇I 是光强的梯度；α 比例于相对介电常数及颗粒半径的立方。因此，处于周期性光强分布的光场中的微粒，一旦所受的梯度力能克服辐射压力、重力、热扰动等逃逸力的作用，就能被束缚在光强极大值的位置上，从而形成介电微粒的空间周期分布。Burns 等人在 1999 年实现了利用周期性的二维驻波光场来俘获几微米直径的聚苯乙烯小球。Hu 等把 1 μm 直径的聚苯乙烯微粒及有更大介电常数的二氧化钛亚微米颗粒排列成平面周期结构，如图 20.2-34 所示，a、b 分别为聚苯乙烯和二氧化钛微粒的结构。



(a) 聚苯乙烯



(b) 二氧化钛

图 20.2-34　介电微粒在二维光场下排列成周期结构

用多光束干涉形成光强周期分布，并借助于光梯度力来排列介电微粒对于构成二维平面结构很简便易行。但在排列三维结构时，会出现一些问题。主要是已排列好的微粒对入射光的干扰，它会逐步地影响光强极大值的有序分布以及各个极大值点上的光梯度分布。

4.3　三维聚合物光子晶体的全息光刻

各类光刻胶已被广泛地用于微电子工艺中。由于光刻胶存在光诱导的化学反应，材料曝光和未曝光部分有着不同的特性。当三维的光强分布与有一定厚度的光刻胶作用时，在



光强极大值处的光刻胶经受了光诱导的聚合作用。这样，如把未聚合的材料用化学的方法去掉，就能得到有空气孔的聚合物的三维网状结构。这种方法被称为光子晶体的全息光刻。由于在光学波段聚合物的介电常数比较小，而光子晶体带隙的存在需要高的介电常数反差，因此，以聚合物结构为模板构成高介电常数材料的反蛋白石光子晶体是通常的做法。

Compell 等人用四束三倍频的纳秒 YAG 激光束在 30 μm 厚的光刻胶中产生了周期为 922 nm 的面心立方形的光强极大值分布。所用的光刻胶是溶于丁内酯的 Epon - SU8 树脂。曝光过的样品放置在盛有丙烯、乙二醇和甲醚的醋酸盐溶液中超声振荡，把没有聚合的光刻胶洗掉，就得到了聚合物的三维网状结构。调节激光光强使总曝光量为每平方厘米 80 ~ 200 mJ 以控制光强极值点上聚合作用发生的范围，这样就能改变得到的结构的聚合物占空比。进一步，以这个网状结构作为模板，在空气孔中填充高介电常数材料二氧化钛，并加热去除原来的聚合物模板，构成了有高介电常数反差的二氧化钛反蛋白石光子晶体。图 20.2-35 是他们制备出的样品的电子显微镜照片，图 20.2-35a 是在 10 μm 厚的光刻胶得到的面心立方结构全貌。除图 20.2-35a 外的白色线段都是 1 μm。图 20.2-35b 是（111）面的结构，图 20.2-35c 是（11 - 1）面的结构，图 20.2-35d 是以聚合物结构为模板制备的二氧化钛反蛋白石光子晶体的（111）面，图 20.2-35e 是另一种体心立方聚合物光子晶体的（ - 102）面。Wang 等人也在不同的条件下得到了类似的结果，如图 20.3-36 所示。

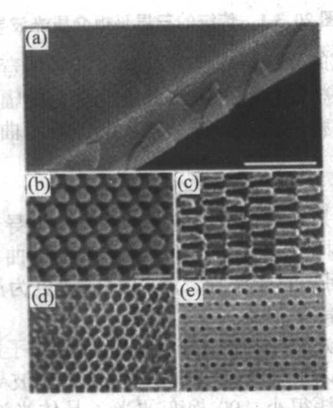


图 20.2-35　Compell 等得到的聚合物光子晶体及二氧化钛反蛋白石结构

(a) 面心立方结构全貌；
(b)（111）面的结构；(c)（11 - 1）面的结构；
(d) 二氧化钛反蛋白石光子晶体的（111）面；
(e) 另一种体心立方聚合物光子晶体的（ - 102）面

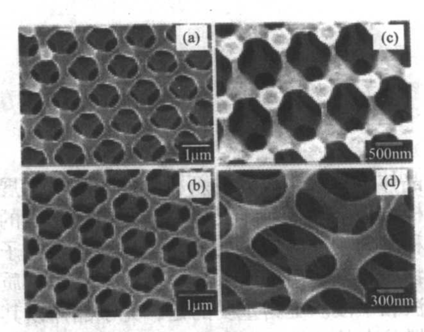


图 20.2-36　Wang 等得到的聚合物面心立方光子晶体

(a)（111）面的结构；(b) 大范围；(c) 小范围；(d) 微区结构

4.4　双光子聚合直写法

有机光敏材料在激光照射下发生的光聚合效应会使原本软的树脂类材料固化，因此，可以用计算机来操纵激光束在光敏材料中按设定的图案行走，从而得到所设计的被固化的聚合物微结构。特别是当树脂的聚合是通过双光子吸收实现的，即只有同时吸收两个激光光子树脂才能被固化。这种情况下，光聚合的速率是与光子流密度的二次方成正比，因此，能被固化的的范围严格地被限制在激光焦点周围。一离开焦点，由于光强迅速下降，双光子吸收将不再发生，这保证了加工的精度。用这种直写的方法，Sun 等用飞秒激光脉冲在 Nopcocure 800 树脂中制备了一系列的微米量级周期的微结构，它们都显示出了光子能带结构。图 20.2-37 是用这种方法构成的柴堆形三维结构。

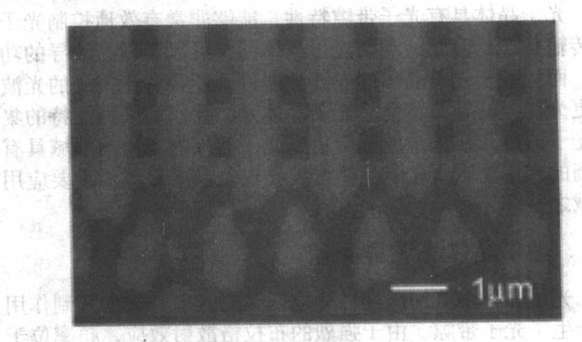


图 20.2-37　在聚合物中激光直写出的三维结构

编写：胡小永（北京大学）
王义全（北京交通大学）
许兴胜（中国科学院半导体研究所）
张道中（中国科学院物理研究所）

第3章 光子晶体的应用

光子晶体这种人工设计的新材料的出现，发展了光子能带理论，极大地推动了量子光学和量子电动力学的发展，这对于促进科学的发展具有重要的意义。而且，光子晶体还开辟了光与物质相互作用的新领域，为人们认识物质世界提供了新的方法和手段。更为重要的是，光子晶体以其独特的控制光子传播状态的特性，逐渐成为构建集成光子器件的物理基础，对于推动光子学以及光子产业的发展具有深远的影响。光子晶体光波导比传统的光波导具有更卓越的导光功能，成为构造集成光路的重要基础。而且，基于光子晶体的波分复用器件和光开关器件，其效率很高，体积很小，在光通信、超快速信息处理等领域具有重要的应用。光子晶体光纤依靠光子带隙效应来传输光信息，而不是传统的全内反射机理，研究发现光子晶体光纤具有更丰富的非线性光学效应，因而具有更重要的应用。光子晶体还以其高效的光子局域效应，在信息传感与自动控制、新型激光器件、微量颗粒（元素）检测等领域具有重要的应用。而特殊设计的光子晶体的负折射效应，打破了传统的衍射极限，开辟了光子晶体应用的新领域。以下分六个方面进行详细介绍。

1 光波导

光波导能够实现人工引导光的传输，是集成光学技术的重要基础，并且在快速光信息处理领域起着至关重要的作用。光子晶体具有光子带隙特性，能够非常有效地控制光子的传输状态，因此，利用光子晶体同样可以实现光波导的功能，而且基于光子晶体的光波导器件，还具有比传统的光波导更为优异的导波特性。光子晶体光波导作为一种独特的集成光子器件，在未来的基于集成光子器件的光通信领域具有广阔的应用前景。光子晶体光波导也是光子晶体的重要应用领域之一。

1.1 光子晶体光波导原理

光子晶体中空间周期性介电函数对入射光波的调制作用就产生了光子带隙。由于强烈的布拉格散射效应，频率位于光子带隙中的入射光波是不能在光子晶体里面传播的。但是，类似于半导体晶体中的缺陷态，在光子晶体中引入点缺陷后，由于光子局域效应，也会在光子带隙里面产生缺陷模式。频率位于缺陷模式中心的入射光波，其透过率不再为零。如果将相邻的点缺陷连在一起而形成一个线缺陷，那么该线缺陷所支持的光波模式，尽管其频率位于光子带隙中，也能够通过光子晶体，只是光的传播通道只能沿着线缺陷。由于光子带隙效应，这种频率的光波模式在其他的方向上是不能传输的。因此，在光子晶体里面引入线缺陷，就构成了一个理想的光波导。光子晶体光波导的传输光的机理与传统的光波导是截然不同的。传统的光波导依靠波导层与衬底和覆盖层的折射率的差别，利用全内反射效应来引导光的传输，不但受到波导材料参数的严格制约，而且存在严重的散射损耗和辐射损耗。对于传统的光波导，按照几何光学理论，光波在光波导中传输时，被波导层与衬底、波导层与覆盖层之间的界面多次反射，呈“之”字型路线前进。传统的三层平板光波导及其场分布如图 20.3-1 所示。波导层的折射率 n_1 大于衬底 n_2 和覆盖层 n_3，波导层的厚度为 h。导波模式在衬底和覆盖层中是以消逝场的形式存在的。光波在波导中传输时，与波导的上下表面频繁相互作用，因此，波导表面的不规则性将会造成严重的散射损耗，尤其对于介电光波导，表面散射损耗是一种非常严重的损耗形式。

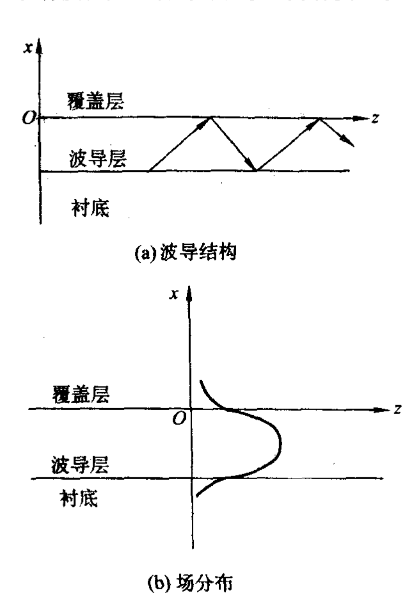


图 20.3-1 传统的三层平板介质光波导

对于传统的光波导，当光波通过波导的弯曲处时，导波模式的场分布将发生畸变，由此引起严重的辐射损耗。对于确定的波导材料，辐射损耗系数 α 与波导弯曲的曲率半径 R 之间的关系是

$$\alpha = Ae^{-CR} \tag{20.3-1}$$

式中，A 和 C 是与波导材料有关的系数。波导弯曲的曲率半径越小，辐射损耗越高。因此，波导弯曲的曲率半径不能太小。对于 90°拐弯的光波导，其辐射损耗更为严重，能够穿过弯曲波导的能量很小。

光子晶体光波导利用光子带隙效应和光子局域效应来实现光波导，可以很容易地实现 90°拐弯的光波导，而且导波模式的能量损耗很小。90°拐弯的光子晶体光波导的场分布和导波模式的透过强度如图 20.3-2 所示。

因此，光子晶体光波导比传统的光波导有更好的导波特性，其应用也将更加广泛、灵活。

1.2 光子晶体光波导的构造

光子晶体分为一维光子晶体、二维光子晶体和三维光子晶体，这三种光子晶体都可以用来构造光波导。一维光子晶体光波导的研究较少，二维光子晶体通常用来构造可见光、红外波段和微波段的光子晶体光波导，而三维光子晶体由于制备技术的原因，目前多用来构造微波段的光子晶体光波导。

(1) 一维光子晶体光波导

一维光子晶体是由两种或者多种介电薄膜材料周期性排列而形成的。如果在光子晶体中间去掉一层介电薄膜，就形成了一个缺陷层，由于缺陷层的强烈的光子局域效应，会在光子晶体中产生一个传输通道，由此形成一个光波导。位于光子带隙内的某一频率的光波，沿着垂直于线缺陷的方向射入光子晶体，可以有很高的透过率。一维光子晶体光波导的结构示意图如图 20.3-3 所示。



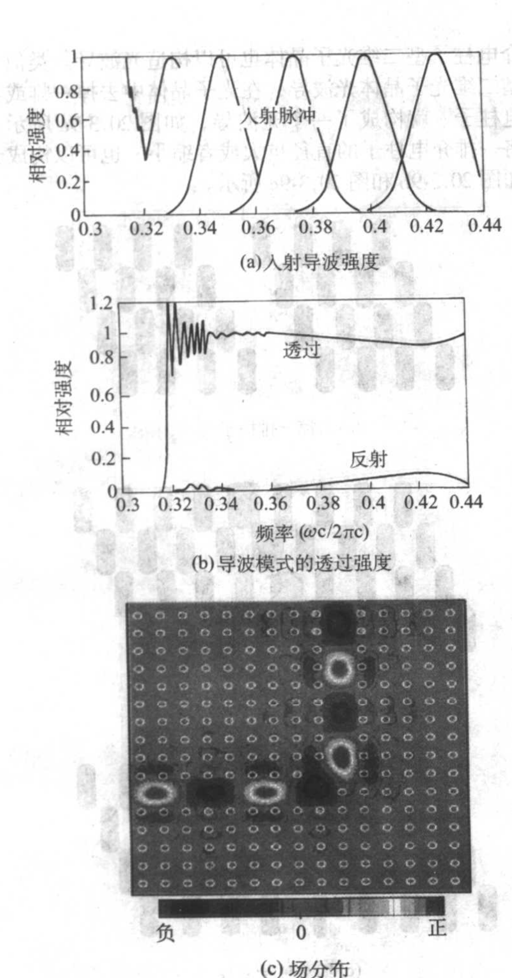


图 20.3-2 90°拐弯的光子晶体光波导

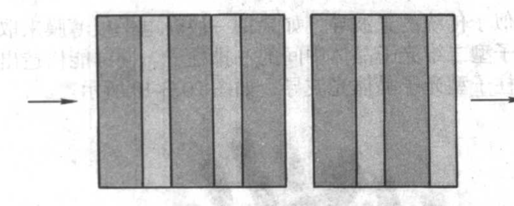


图 20.3-3 一维光子晶体光波导的结构示意图

单周期一维光子晶体所构成的光波导，所能支持的频率范围很小，带宽较窄。H.Taniyama 提出，如果将两种周期的一维光子晶体组合在一起，构成复合周期的光子晶体，在光子晶体中去掉一层介电薄膜而形成一个缺陷层，可以在光子带隙中形成一个较宽频率的透射通道。由此可以构成一个带宽很宽的光波导。图 20.3-4 是这种复合周期结构一维光子晶体光波导的结构示意图。

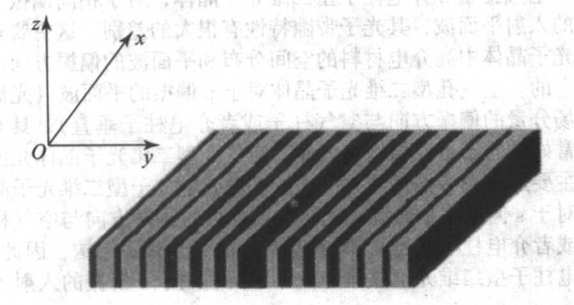


图 20.3-4 复合周期结构一维光子晶体光波导的结构示意图

图 20.3-5 是 H.Taniyama 理论模拟获得的光波以不同的角度入射时的光子晶体透过谱。两种介电薄膜材料的折射率分别为 3.5 和 1.5，薄膜厚度分别为周期 1（$0.3a$，$0.7a$）和周期 2（$0.2a$，$0.8a$），a 为一常数。

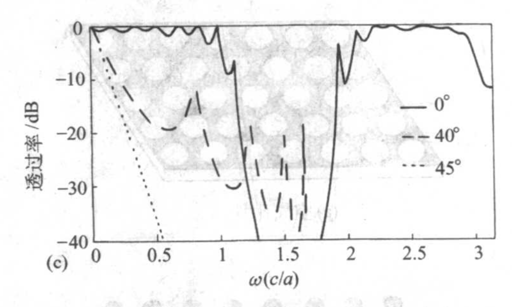
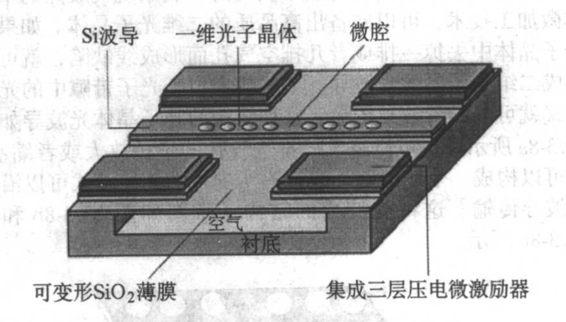


图 20.3-5 光波以不同的角度入射时的光子晶体透过谱

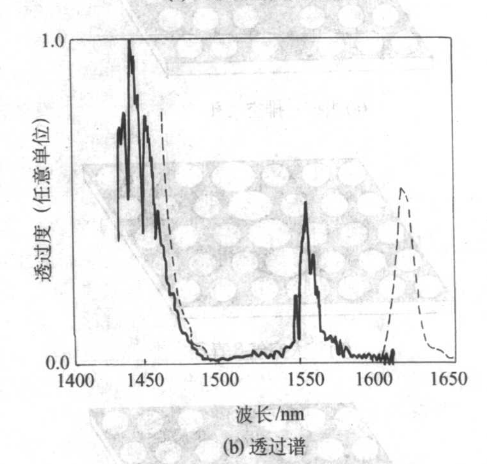
可以看出，光波以 40°入射时，频率在 $1.1c/a$ 到 $1.9c/a$ 之间的光波可以透过光子晶体。

C.W.Wong 在普通的硅波导上面，沿着波导方向刻蚀出一排周期性的孔，构成一维光子晶体。如果去掉光子晶体中间的一个空气孔，形成一个点缺陷，就在光子带隙中产生一个缺陷模式，形成透过通道，由此可以构成一维光子晶体光波导。

图 20.3-6 是这种一维光子晶体光波导的结构示意图和透过谱。



(a) 光波导结构示意图



(b) 透过谱

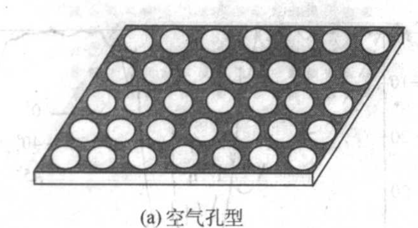
图 20.3-6 特殊的一维光子晶体光波导

(2) 二维光子晶体光波导

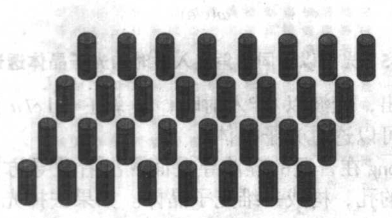
二维光子晶体只在 x 轴和 y 轴构成的一个平面内具有周期性的介电函数的分布，在垂直于该平面的 z 方向上介电函数是连续分布的，不具有介电周期性分布的性质。因此，有两种办法来构造二维光子晶体：一是在高介电薄膜材料上刻蚀出周期性分布的空气孔（空气孔型），光子晶体的结构如



图 20.3-7a 所示；二是在低介电材料薄膜中周期性分布高折射率的介电柱子（介电柱子型），光子晶体的结构如图 20.3-7b 所示。相应地，二维光子晶体光波导也可以在这两种光子晶体中实现。



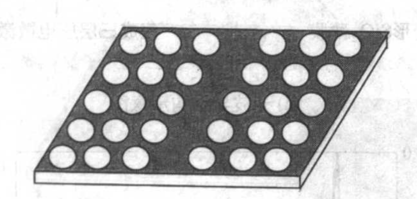
(a) 空气孔型



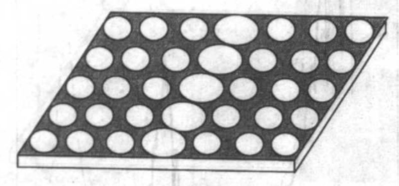
(b) 介电柱子型

图 20.3-7 二维光子晶体的结构示意图

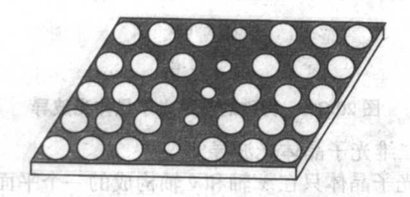
可见光和近红外波段的二维光子晶体光波导，主要是在空气孔型二维光子晶体薄膜中实现的。利用现代成熟的半导体微加工技术，可以制备出高品质的二维光子晶体。如果在光子晶体中去掉一排或者几排空气孔而形成线缺陷，就可以构成二维光子晶体光波导，某些频率位于光子带隙中的光波模式就可以沿着波导传输。这种结构的光子晶体光波导如图 20.3-8a 所示。也可以将某一排空气孔的半径放大或者缩小，也可以构成一个线缺陷，线缺陷所支持的光波模式可以沿着光波导传输。这种光波导的结构示意图如图 20.3-8b 和图 20.3-8c 所示。



(a) 去掉一排空气孔



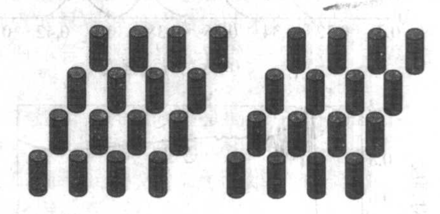
(b) 扩大空气孔直径



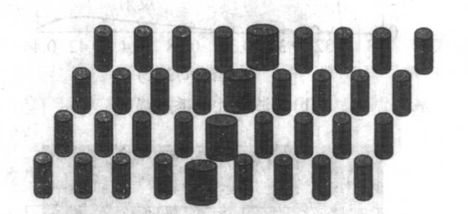
(c) 缩小空气孔直径

图 20.3-8 空气孔型二维光子晶体光波导结构示意图

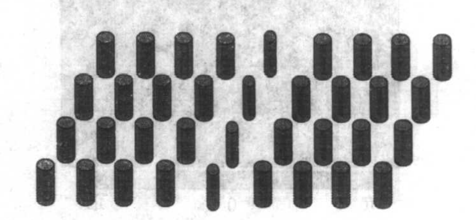
介电柱子型二维光子晶体也可以构造光波导。类似于空气孔型二维光子晶体光波导，在光子晶体中去掉一排或者几排介电柱子，就构成了一个光波导，如图 20.3-9a 所示。同样，将一排介电柱子的直径扩大或者缩小，也可以构成光波导，如图 20.3-9b 和图 20.3-9c 所示。



(a) 去掉一排柱子



(b) 扩大柱子直径



(c) 缩小柱子直径

图 20.3-9 介电柱子型二维光子晶体光波导结构示意图

类似于传统的光波导，如果用一块介电平板薄膜来取代介电柱子型二维光子晶体中间的一排柱子，同样能构造出二维介电柱子型光子晶体光波导，如图 20.3-10 所示。

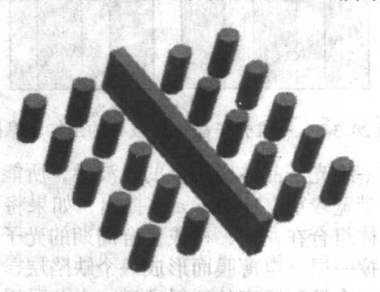


图 20.3-10 以介电平板作为导波通道的二维介电柱子型光子晶体光波导

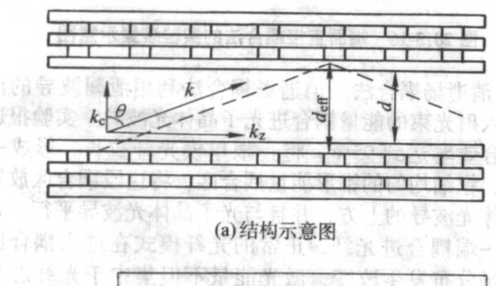
空气孔型和介电柱子型二维光子晶体，对于相同偏振方向的入射平面波，其光子带隙特性有很大的差别，这主要是由光子晶体中高介电材料的空间分布和平面波的偏振方向所决定的。空气孔型二维光子晶体对于 p 偏振的平面波（光波电场分量的偏振方向与空气柱子或者介电柱子垂直），具有非常好的光子带隙结构，因此，空气孔型二维光子晶体光波导主要适用于 p 偏振的入射光波。而介电柱子型二维光子晶体对于 s 偏振的平面波（光波电场分量的偏振方向与空气柱子或者介电柱子平行），具有非常好的光子带隙结构，因此，介电柱子型二维光子晶体光波导主要适用于 s 偏振的入射光波。

(3) 三维光子晶体光波导

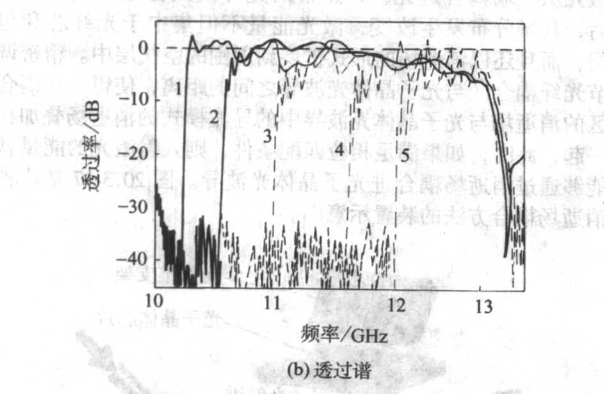
尽管自组织生长方法可以制备高品质的三维光子晶体，但是要制备出缺陷可控的三维光子晶体，还是人们所面临的一个很大的挑战。而相应于微波段的电磁波，其波长通常在毫米甚至厘米的量级，因此，相应于介电函数空间周期性分布的周期也在毫米或者厘米的量级，比较容易实现缺陷可控的三维光子晶体。因此，三维光子晶体光波导的研究主要集中在微波段。

B. Temelkuran利用横截面是正方形的氧化铝柱子，柱子尺寸为0.32 cm×0.32 cm×15.25 cm，通过layer-by-layer的方法制备出微波段的三维光子晶体，光子带隙中心频率为12 GHz。去掉光子晶体中的一排或者几排氧化铝柱子，就可以构成不同形状的光波导。通过测量发现，这种光子晶体光波导具有很宽的导波带宽。波导的宽度越宽，可以传导的频率范围越大。

图20.3-11a是三维光子晶体直波导的结构示意图，图20.3-11b是光子晶体的透过谱，图中的数字表示不同的波导宽度，1为18 mm，2为16 mm，3为14 mm，4为12 mm，5为10.5 mm。



(a)结构示意图



(b)透过谱

图20.3-11 三维光子晶体直波导

在B.Temelkuran工作的基础上，M.Bayindir在layer-by-layer方法制备的三维光子晶体中，周期性地去掉一些氧化铝柱子，形成一个个的点缺陷，相邻的点缺陷耦合在一起，也可以形成直波导和弯曲波导，如图20.3-12所示。

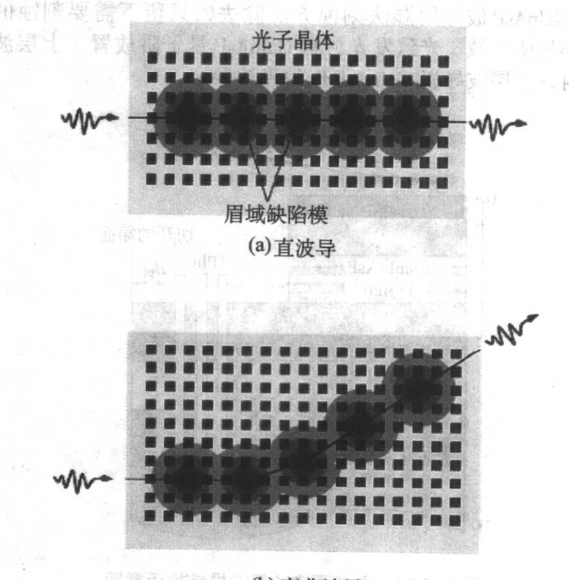
1.3 光子晶体光波导的测量

随着现代半导体微加工技术的发展，人们已经能够制备出高品质的二维光子晶体光波导，因此，目前的实验研究主要集中在可见光到光通信波段二维光子晶体光波导。二维光子晶体光波导的测量主要有内光源法和外光源法两种。

(1) 内光源法

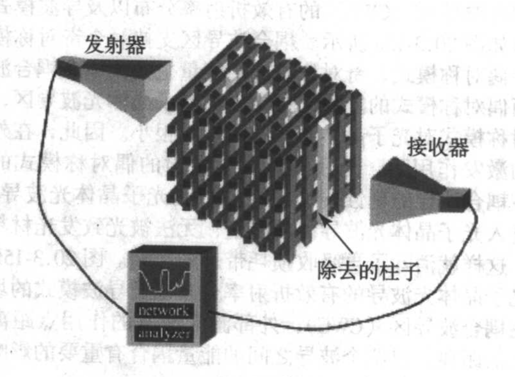
内光源法就是将探测光源放置于光子晶体光波导内，因此，不存在探测光束与光子晶体光波导之间的能量耦合问题，测量装置也较为简单。

C.J.M.Smith将光致发光材料砷化铟量子点材料置于二维空气孔型砷化镓光子晶体光波导的一端，由外部激光激发此量子点材料，量子点的发光光谱范围是960~1 050 nm。该测量装置如图20.3-13所示。



(a)直波导

(b)弯曲波导



(c)测量装置

图20.3-12 点缺陷耦合形成的三维光子晶体光波导

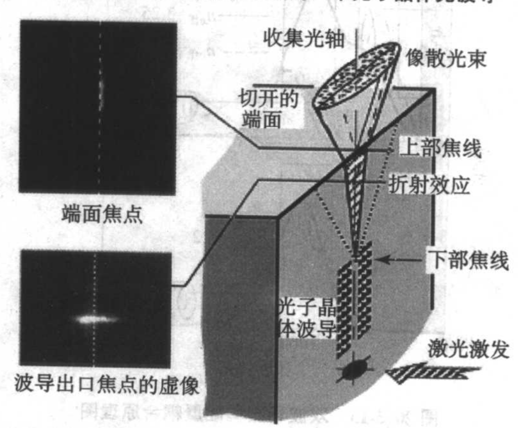


图20.3-13 内光源法的测量装置图

内光源法的一个缺点是存在再吸收损耗。用外部激光激发光致发光材料发光，发出的一部分光会被发光材料重新吸收，这样就增加了光子晶体光波导的总的损耗。为了减小这种再吸收损耗，B.Lombardet将内光源法进行了改造，将光致发光材料，从二维光子晶体里面移到光子晶体的上表面，从而构成双波导结构，如图20.3-14所示。图中CWG表示耦合波导区，内置光致发光材料，SWG表示光子晶体光波导区。利用分子束外延生长技术在n+InP衬底上生长出两层



InP/GaInAsP/InP 异质结构。在光子晶体波导区域，上层的 InP/GaInAsP 波导用湿法刻蚀方法除去，只留下需要刻蚀的光子晶体区域。光致发光材料 GaInAsP 量子阱放置于上层波导内，下层波导以 GaInAsP 作为光波导层。

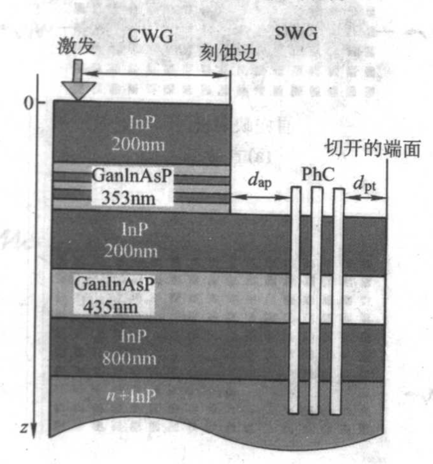


图 20.3-14　内光源法的双波导结构示意图

耦合波导区（CWG）的有效折射率分布以及导波模式的场分布如图 20.3-15a 所示。耦合波导区支持一个奇对称模式和一个偶对称模式，奇对称模式的能量主要集中在耦合波导区，而偶对称模式的能量主要集中在光子晶体光波导区，而且奇对称模式对光子晶体光波导的影响很小。因此，在外部激光的激发作用下，光致发光材料发出的偶对称模式的能量，在耦合波导的刻蚀端面附近耦合到光子晶体光波导区，并且进入光子晶体光波导区的能量，无法被光致发光材料再吸收。这样就消除了再吸收损耗带来的影响。图 20.3-15b 是二维光子晶体光波导的有效折射率分布以及导波模式的场分布。在耦合波导区（CWG），外部激光激发的作用点距离刻蚀端面的距离，对两个波导之间的能量耦合有重要的影响。

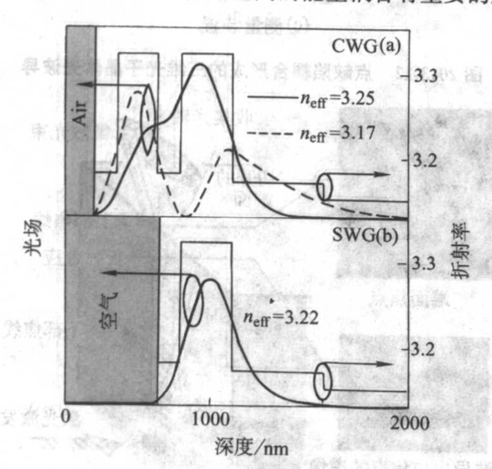


图 20.3-15　双波导结构能量耦合原理图
(a) 耦合波导区（CWG）的有效折射率分布以及导波模式的场分布；
(b) 二维光子晶体光波导的有效折射率分布以及导波模式的场分布

(2) 外光源法

外光源法将探测光源放置于光子晶体光波导外部。由于光子晶体的厚度通常只有几百纳米，因此需要考虑探测光束与光子晶体光波导之间的能量耦合问题，相应的测量装置也较复杂。常用的能量耦合方法有端面直接耦合法和消逝场耦合法。

1) 端面直接耦合法　端面直接耦合法的结构非常简单，操作方便，因此被广泛采用。但是这种方法受二维光子晶体端面的粗糙度和倾斜情况的影响很大，使得能量耦合效率较低。

这种方法首先将入射激光能量耦合到一根单模光纤中，光纤的另一端拉成锥形，锥尖的直径通常为几个微米。用精密的三维调节装置控制光纤锥，使其与光子晶体光波导对准，并且调节光纤锥与光子晶体之间的距离，以实现能量的最佳耦合。在光子晶体光波导的出射端，用一显微物镜收集出射光束以进行信号检测。图 20.3-16 是端面直接耦合法的实验装置示意图。

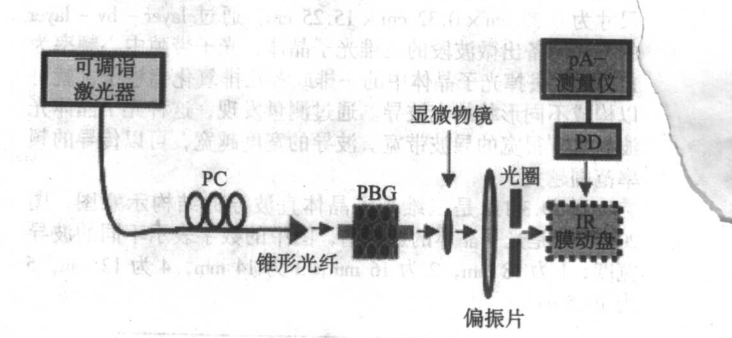


图 20.3-16　端面直接耦合法的实验装置示意图

2) 消逝场耦合法　消逝场耦合法利用泄漏波导的消逝场，将入射光束的能量耦合进光子晶体光波导。实验报道其能量耦合效率达到 95%。将一根单模光纤拉长，形成一段很细的、粗细均匀的锥形能量耦合区，将这段耦合区放置于光子晶体光波导的上方，并且与光子晶体光波导平行。入射激光从一端耦合进光纤，正常的光纤模式在进入耦合区域后，其场分布发生改变，激光能量不但集中于光纤芯和包层，而且还以消逝场的形式扩展到周围的空气层中。精密调节光纤耦合区与光子晶体光波导之间的距离，使得光纤耦合区的消逝场与光子晶体光波导中的导波模式的消逝场叠加在一起，此时，如果满足相位匹配条件，则入射激光的能量就能够通过消逝场耦合进光子晶体光波导。图 20.3-17 是这种消逝场耦合方法的装置示意图。

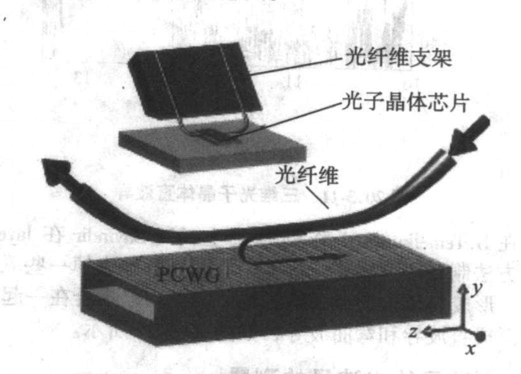


图 20.3-17　消逝场耦合方法的装置示意图

1.4　光子晶体波分复用器件

光子晶体不仅可以作为光波导器件，有效地引导光的传输，还可以利用点缺陷和线缺陷制备基于光子晶体的波分复用器件，来实现更多的功能。光子晶体波分复用器件主要分为两类：一类是利用分枝波导，将一束光分成两路输出，实现光束的简单双路复用；另一类是利用直波导和点缺陷之间的谐振隧道耦合效应，将直波导中不同波长的光从不同的通道中耦合出来。

(1) 光束的简单双路复用

Y. Sugimoto 提出，利用分枝波导将一束入射光平均分成



两束光。在二维 AlGaAs 桥式光子晶体中，刻蚀出一个分枝波导，光子晶体的结构如图 20.3-18 所示。图 20.3-19 是在两个输出波导处测得的光子晶体透过谱。对于 1 049.9 nm 的入射光束，在两个分枝波导的输出端，透过率的幅度基本相同，表明入射光束被平均分成两束光。

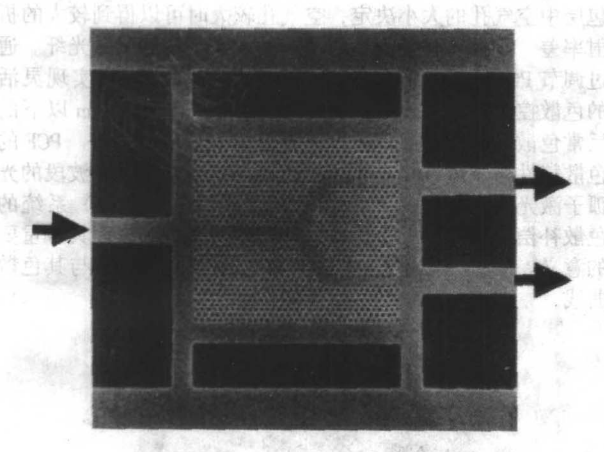


图 20.3-18 二维光子晶体分枝波导

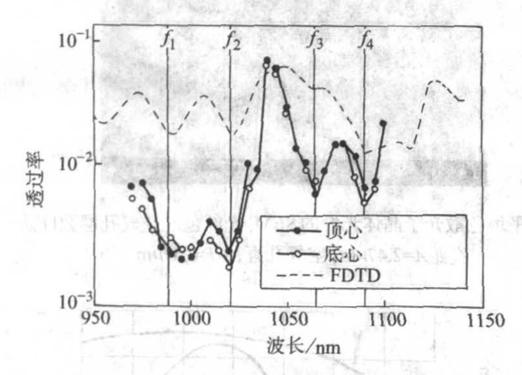


图 20.3-19 二维光子晶体分枝波导的透过谱

A. Martinez 提出，利用点缺陷耦合而形成的波导，也可以做成分枝波导，将入射光束分成两束光。这种光子晶体的结构如图 20.3-20 所示。

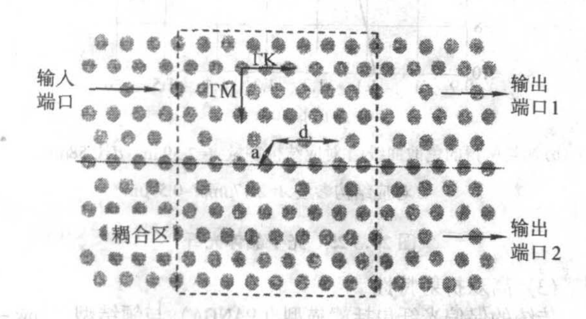


图 20.3-20 光子晶体分枝波导的不同构型

(2) 光子晶体波分复用器件

中国科学院物理所进行了光子晶体波分复用器件的研究。他们将一宽带的直波导与一个分枝波导相连接，将入射光束平均分成两束光。在两个输出波导的中间各有一个点缺陷，如图 20.3-21 所示。

利用直波导和点缺陷之间的谐振隧道耦合效应，将直波导中不同波长的光从不同的通道中耦合出来。如果改变点缺陷的介电常数或者柱子直径等参数，还可以从一个通道中耦合出不同波长的光束。图 20.3-22 是在微波段的实验结果。

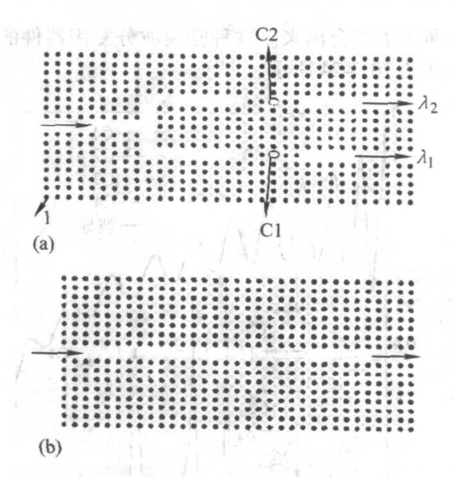


图 20.3-21 光子晶体波分复用器件

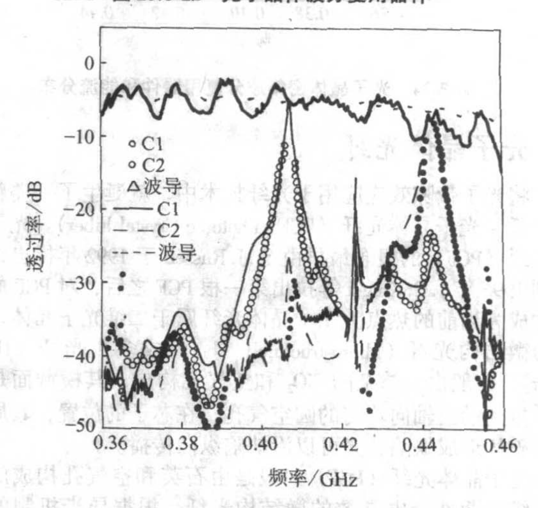


图 20.3-22 微波段光子晶体波分复用器的实验结果

○、▲、●—实验结果；线—理论模拟结果

另外，他们还提出了双路波分复用器件的另一种构型，并计算了这种结构的能流分布情况，如图 20.3-23 所示。

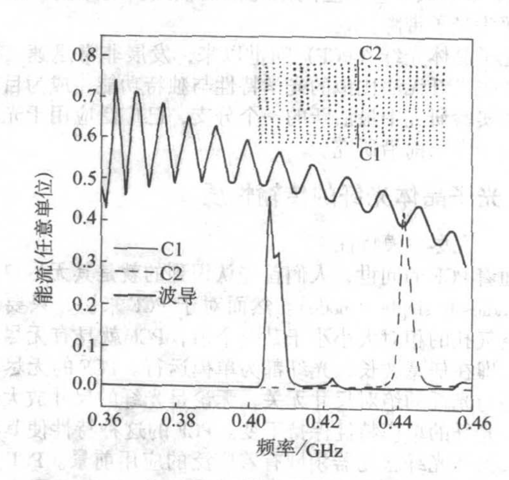


图 20.3-23 光子晶体波分复用器的构型和能流分布

在此基础之上，他们还提出了利用光子晶体来实现密集波分复用器件的思想。他们将一宽带的直波导与一个分枝波导相连接，将入射光束平均分成两束光。然后，分枝波导的每个波导都与另外一个分枝波导相连，从而构成四个输出通道。在四个输出波导的中间各有一个点缺陷，同样利用波导和点缺陷之间的谐振隧道耦合效应，将波导中不同波长的光



从不同的通道中耦合出来。这种密集波分复用器件的结构和能流分布如图 20.3-24 所示。

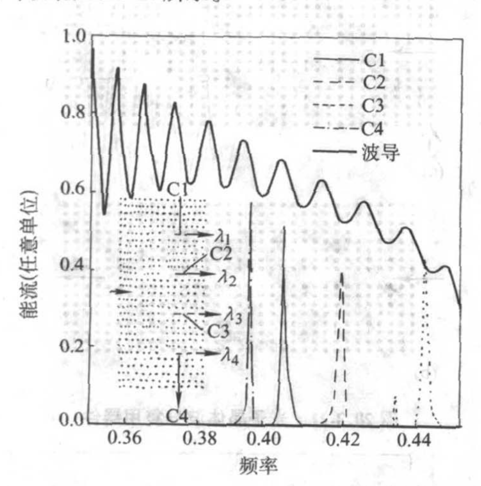


图 20.3-24 光子晶体密集波分复用器件和能流分布

2 光子晶体光纤

将光子带隙效应应用于光纤技术中，就诞生了一类新型的光纤 - 光子晶体光纤（PCF：Photonic Crystal Fiber）。光子晶体光纤（PCF）的概念最早由 St.J.Russell 于 1992 年提出，但直到 1996 年 J.C.Knight 等拉出第一根 PCF 之后，对 PCF 的研究才成为当前的热点。光子晶体光纤属于二维光子晶体，又称为微结构光纤（Microstructured Fiber）或多孔光纤（Holey Fiber），一般由未掺杂的 SiO_2 和空气孔构成，其横截面是周期性排列的沿轴向均匀的圆空气孔，在芯子的位置，其周期性被破坏形成缺陷，光可以沿缺陷纵向传播。

光子晶体光纤（PCF）一般是由石英和空气孔构成的具有二维周期性介电常数的微结构光纤。根据导光机制的不同，光子晶体光纤主要分两大类：全反射导光型（TIR）和光子带隙导光型（PBG）。当然，对这两种不同的导模机制也可以有一个统一的解释，即与半导体中电子的能带类似，TIR PCF 中的大于包层空间填充模的模式折射率的区域也可以理解为光子带隙。

光子晶体光纤（PCF）问世以来，发展非常迅速。由于具备常规光纤无法比拟的光学特性与独特功能，成为目前光子晶体实验研究中最活跃的一个分支，已广泛应用于光通信与光电子学的前沿研究。

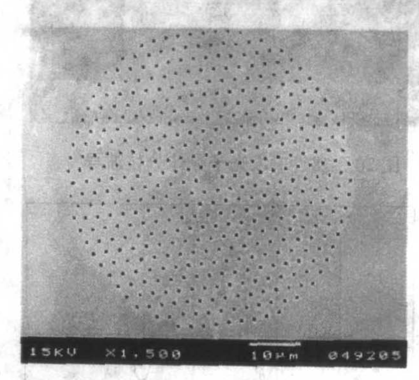
2.1 光子晶体光纤的传输性质

（1）无尽单模特性

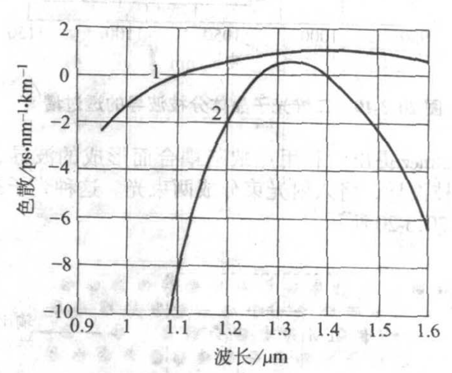
随着 PCF 的问世，人们首先认识到的就是其无尽单模特性（Endlessly single - mode）。然而对于 PCF 来讲，只要光纤中的空气孔的相对大小小于某一个值，PCF 就具有无尽单模特性，即在任意波长，光纤都为单模运行。PCF 的无尽单模特性还与光纤的绝对尺寸无关，无论是光纤的尺寸放大还是缩小，光纤的单模特性保持不变。PCF 的这种特性使其在光纤放大器和光纤激光器领域有着广泛的应用前景。PCF 的无尽单模特性可以用等效折射率模型解释：PCF 的芯子由石英构成，包层由于存在空气孔，使其平均折射率较低，PCF 就通过全反射导模。PCF 的包层等效折射率与波长有很强的依赖关系：波长较短时，场集中于 SiO_2 中，使其等效折射率较大；而波长较长时，场会较多地分布于空气孔中，致使有效折射率较低。如果假定 PCF 的芯子折射率保持不变，那么包层区等效折射率与芯子的折射率差则随波长的增加而增大。在相对孔径 d/Λ 小于某一值时，无论波长如何变化，PCF 的等效 V（阶跃光纤中的归一化频率）值总是小于 2.405，即 PCF 总保持单模传输。

（2）灵活的色散特性

PCF 由单一材料（SiO_2）制成，光纤的芯层与包层可以做到完全的热学和力学匹配。芯层与包层之间的折射率差由包层中空气孔的大小决定，空气孔较大时可以得到较大的折射率差。其折射率差变化的范围远大于传统的阶跃光纤。通过调节 PCF 中空气孔的间距和空气孔的大小可以实现灵活的色散控制。例如设计色散平坦的 PCF，实现 1 μm 以下的反常色散，以及在通信波段获得较大的负色散值等。PCF 的色散特性对于短波长光孤子的产生与传输，可见光波段的光孤子激光器的制作，以及超宽带波分复用（WDM）系统的色散补偿，超宽带近零色散光纤的设计制作等方面具有重要的意义。图 20.3-25 为色散平坦 PCF 的 SEM 照片，与其色散曲线。



(a) 平坦色散光子晶体光纤的SEM，光纤包层空气孔层数11层 孔距Λ=2.47μm，空气孔直径d=0.57μm



(b) 测量所得的色散曲线，1 对应结构参量 Λ=2.59μm，d=0.58μm；2 对应结构参量 Λ=2.47μm，d=0.57μm

图 20.3-25 光子晶体光纤

（3）高双折射特性

传统的保偏光纤包括熊猫型（PANDA）与领结型（bow - tie）等高双折射光纤，其双折射是由加在芯层的应力引起的，双折射的典型值约为 5×10^{-4}。与传统保偏光纤相比，通过调整空心硅管束的堆积排列模式，光子晶体光纤可以在较大范围内调整折射率分布，获得强双折射，可以成为优良的偏振保持光纤。不仅如此，光子晶体光纤还具有无尽单模、单模运转有效面积大、超色散平坦和低损耗等优良特性。由于一般三角格子 TIR-PCF（Total Internal Reflection）具有六重旋转对称性，在理论上其基模是简并的，因此要想实现高模式双折射就要破坏其对称性：改变芯子区域的形状使其为椭圆；改变空气孔的对称性，如改变空气孔的形状为椭圆孔等都可以实现高双折射。适当设计的 PCF，其双折射可



以达到 10^{-3} 量级。高双折射 PCF 可以用于偏振保持，制作各种偏振相关器件，如偏振模色散补偿器、偏振控制器、激光器，以及用于高速光通信系统中的偏振复用等。

图 20.3-26 为保偏光子晶体光纤的 SEM 照片。光纤的高双折射由其横截面上两个对称的空气孔扩大引起，大小空气孔的直径比为 1:0.4。光纤长度为 1.5 km，其在 $\lambda = 1.55\ \mu m$ 波长的损耗为 1.3 dB/km，双折射为 1.4×10^{-3}。

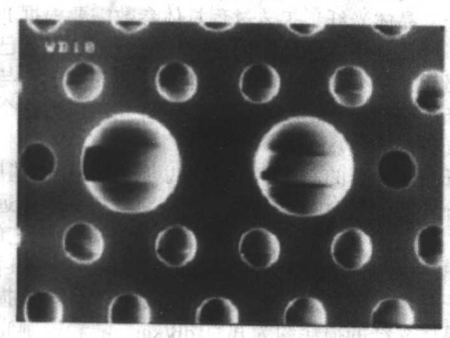


图 20.3-26　保偏光子晶体光纤的 SEM 照片

(4) 增强的非线性特性

在 PCF 中，由于光纤包层与芯层存在较大的折射率差，此外，光纤的芯子可以做到很小（直径小于 1 μm），这就可以使我们获得极小的有效面积和极大的非线性系数。PCF 可调的色散特性也为 PCF 中的非线性研究提供了有利条件。

在传统光纤中，色散及非线性特性都会受到某种程度的限制。首先孤子产生所需要的异常色散的波长范围大于 1.3 μm。其次对于单模光纤来讲，芯层的横截面积的变化只存在一个较小的范围内，约 10 ~ 100 μm^2。对于一定的光功率来说，光强的大小，进而非线性效应会受到限制。PCF 的出现突破了这两种限制。由于 PCF 的反常色散区可以延伸到可见光范围，如图 20.3-27 所示，较传统的光纤而言，适当设计的光子晶体光纤反常色散区可以向短波长移动。因此孤子和孤子相关现象就可以出现在更短的波长范围。PCF 的芯层可以做到很小，因此对于一定的光功率，较短长度的 PCF 就可以获得很强的非线性效应。这种特性对于研究相关的非线性效应，如自相位调制（SPM）、交叉相位调制（XPM）、三次谐波产生（3HG）、四波混频（FWM）、受激 Raman 散射（SRS）和 Brillouin 散射（SBS）等有重要意义。

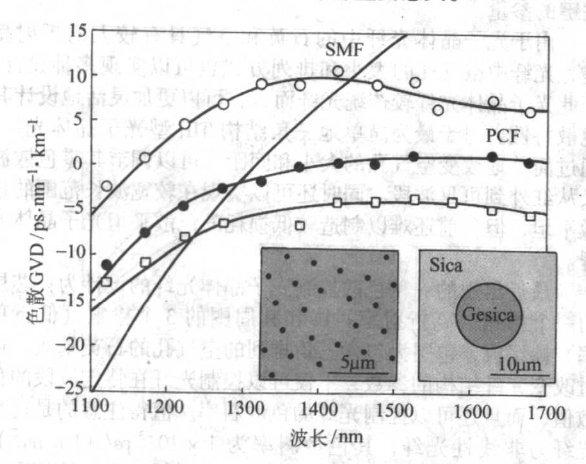


图 20.3-27　传统光纤与光子晶体光纤的色散特性对比，插图左为光子晶体光纤，右为传统阶跃光纤

图 20.3-28 为高非线性 PCF，该光纤芯直径很小（1 μm），芯层和包层的平均折射率差很大（可达 0.4），因而其模场面积很小（模场半径可小于 0.5 μm），可获得很高的非线性系数。这种光纤可用于光纤拉曼放大器，光参量放大，波长变换，超连续谱的产生，光学相干层析（OTC）等。

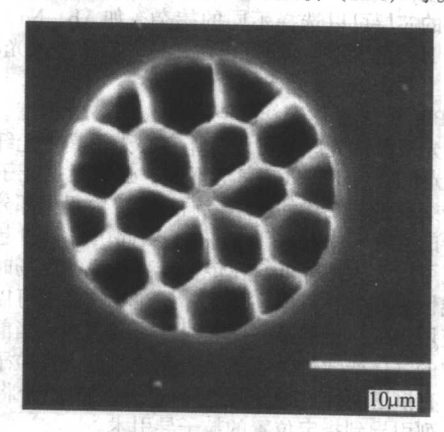
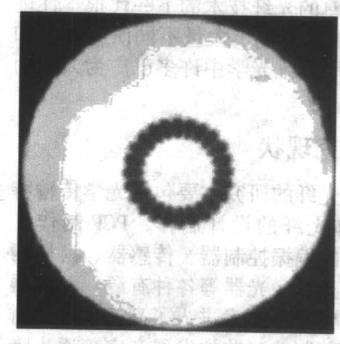


图 20.3-28　高非线性 PCF 的 SEM 照片

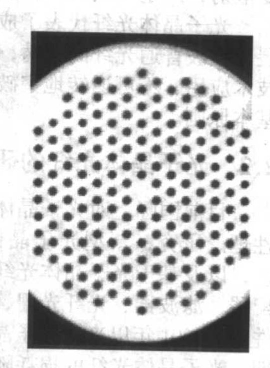
(5) 大数值孔径（NA），大模场面积

PCF 中石英和空气所提供的较大的折射率差不仅可以用于研究增强的非线性效应，它也可以被用作高数值孔径（NA）光纤。

图 20.3-29a 是大数值孔径（NA）PCF，利用空气与石英之间存在的高折射率差，不仅可以制备微小纤芯获得高非线性，而且可以制作 NA 高达 0.7 的大数值孔径 PCF。这种光纤可用于光传感、包层泵浦、大功率光传输和激光器尾纤。图 20.3-29b 是大模场面积 PCF 光纤，该光纤非线性效应阈值很高，而且能在较宽的波长范围内单模工作。这种光纤可用于高功率光放大、模式过滤器，也可用于大功率光传输、激光器尾纤等。



(a) 高数值孔径光子晶体光纤



(b) 大模场面积光子晶体光纤

图 20.3-29　高数值孔径光子晶体光纤和大模场面积光子晶体光纤

大模场面积光纤可以应用于高功率传输，PCF 较大的模场面积使光纤在传输较高功率的光场时不致引起非线性效应和材料损伤。此外，通过适当的设计，在保持大有效面积的同时，PCF 还能在很宽的波长范围内保持单模操作。这一点尤其适合高功率包层泵浦光子晶体光纤激光器的内包层的设计。

(6) 双包层有源光纤

双包层光纤一般应用于多模半导体激光器泵浦的光纤激光器或放大器。传统的双包层光纤一般是用不同的材料制成的阶跃折射率剖面光纤，光纤的外包层一般采用聚合物材料。应用 PCF 技术，双包层光纤可以做成全二氧化硅结构，提高了光纤的热稳定性。双包层 PCF 还具备以下一些优点：

极高的数值孔径使泵浦光耦合到光纤内包层和芯层成为可能，提高泵浦效率。大模场面积和单模特性可以使光纤在避免非线性效应的同时，提高泵浦效率（泵浦光和信号光的



重叠积分)。全二氧化硅结构光纤还可以提供较传统双包层光纤高的损伤域值。

光纤的芯层可以选择不同的掺杂，如Yb、Nd、Er、Er/Yb、Tm、Ho等。此外，还可以在光纤芯层中掺入光敏材料，使在光纤上写入Bragg光栅成为可能。

(7) PBG光子晶体光纤的空心传输

PBG光子晶体光纤又可以称作空心光子晶体光纤，空心PCF的导光机制与TIR PCF完全不同，必须根据光子晶体能带理论研究其带隙结构和光学传输特性。由于大部分光场集中在光纤的空气芯中（大于95%），因此由材料引起的非线性效应就可以大大地降低。在传输较高功率的光场时，不致引起非线性效应和材料损伤。此外，在空气芯中可以填充气体，可应用于气体传感及气体非线性研究领域。当前研究空心PCF中的气体非线性效应成为研究的热点。在粒子物理研究方面，有报道制作“原子笔（atom pen）”，用于将微观粒子按照队列引导到指定位置的粒子导引术。

光子晶体光纤具有许多普通光纤无法达到的新的性质，能在更广阔的科技领域得到大量应用。如稀土掺杂光子晶体光纤激光器、放大器；利用PCF低损耗传输10.6 μm高功率CO_2激光，将使激光加工技术发生革命性变化；利用光子晶体光纤特殊而又设计灵活的色散特性制作各种色散补偿、色散管理器件、短脉冲光纤激光器；利用PCF对光的强限制作用，在芯层掺锗的光敏光子晶体光纤上制作涂覆不敏感的长周期光纤光栅；利用无源掺杂PCF特殊的模式截止特性制作光纤滤波器；将PCF拉锥、填充制作模式匹配耦合器；利用偏振对不同介质构成的周期性结构和形状的依赖关系制作双折射可调光子晶体光纤；利用填充介质对环境的敏感响应制作PCF传感器；利用高效的非线性过程，实现低阈值受激拉曼散射，产生高次谐波，制作超连续光源等等。

光子晶体光纤代表了成熟的光纤技术的下一代根本性进展，突破普通光纤的范畴，PCF开创了大量不同研究领域和技术应用，不可逆转地突破了纤维光学中许多已广为人知的基本原则。

2.2 光子晶体光纤的研究现状

目前国际上对光子晶体光纤的研究主要包括光学传输特性理论研究，新型光子晶体光纤的设计制作，PCF制作工艺，以及基于光子晶体光纤的偏振控制器、传感器、模场匹配器、滤波器、光纤光栅、光纤激光器等各种有源、无源器件等。2001年以来，光子晶体光纤技术进入了高速发展的时期，光子晶体光纤的损耗随着制造工艺的发展和完善逐步降低。当前一些基于PCF的无源、有源器件业已出现，例如：基于PCF的光纤光栅，结构型可调谐滤波器，带隙可调谐光子晶体光纤，高功率光子晶体光纤激光器，包层泵浦大有效面积光子晶体光纤激光器等。此外，利用PCF研究光纤非线性效应已成为当前的研究热点。下面分别介绍PCF在这些方面的一些最新进展。

(1) 光子晶体光纤的理论的分析

目前已有的分析PCF的理论模型和方法有：等效折射率模型（effective index model），平面波方法（plane wave method），基于双正交基的全矢量模型，束传播方法（beam propagation method），本地正交函数方法，多极方法（multipole method），傅里叶展开方法（Fourier decomposition algorithm），多重互易边界元方法（multiple reciprocity boundary element method），以及一些电磁场计算的常用方法，如传输矩阵法、有限元法、有限差分法等均可用于分析PCF。但这些方法大都程序设计复杂，分析PCF需要极大的计算量，对计算条件的要求较高。分析PCF的传输特性时，当PCF中的空气孔较小或不考虑模式的偏振特性时，可以采用标量法或半矢量法。而要准确分析关于PCF传输特性，如色散特性、偏振特性（双折射）、高阶模等，就必须考虑波动方程中的矢量项，采用全矢量法。

(2) PCF的制造工艺

PCF光纤的制备一直是该领域的一个难点。最为常用的方法是利用管棒堆积多次拉丝工艺，将石英管和芯棒按照预期设计的周期性结构堆积并熔合成形，然后经过多次拉丝才能制备光子晶体光纤，工艺过程具体参数需要根据PCF设计来确定。近几年快速发展的光子晶体光纤制造工艺已经使得制造低损耗，复杂结构的光子晶体光纤成为可能。与此同时新型的光纤结构设计不断地出现，也许几年以后这个研究领域才会真正的成熟。

光子晶体光纤的制造工艺也可以应用于其他基质材料，如多组分玻璃、聚合物材料等。这些新材料的熔点远低于石英材料，它们的应用同时也促进了光纤预制棒工艺的发展，包括挤出法（extrusion）、打孔法和溶胶-凝胶法（Sol-gel）。

光子晶体光纤制造工艺的中心问题是如何降低损耗。最初光子晶体光纤的损耗约为几百dB/km。随着控制光纤纵向均匀性的提高和高纯SiO_2基质材料的应用，大多数有重要应用价值的TIR型光子晶体光纤的损耗已经降低到了几dB/km，目前报道的最低损耗为0.37 dB/km。对于PBG型的光子晶体光纤，其长度最长已达345 m。在损耗方面，已有在传输窗口1 395～1 520 nm内的损耗小于30 dB/km，在1 550 nm处损耗为13 dB/km的报道。最近OFC2004报道的空心光子带隙光纤的损耗在1 565 nm处则降到了1.72 dB/km，光纤的长度也超过了3 km。这标志着空心光子带隙光纤制造技术的逐渐成熟。

2.3 新型光子晶体光纤的设计制作

光子晶体光纤的制作特点（管棒堆积拉丝）为设计具有特殊传输特性的光纤提供了可能。通过调节包层区和缺陷构成的芯层中的管棒的位置、大小和排列方式，可以设计符合各种特殊传输特性要求的光纤。

(1) 光子晶体光纤的色散控制

光纤的一个基本的特性就是其色散系数D。无啁啾脉冲在光纤中传播时，其展宽与其中心频率处的色散系数D成正比。因此控制光纤的色散特性对信号的传输非常重要。此外，在研究光纤的非线性效应时，光纤的色散特性也是一个关键的参量。

由于光子晶体光纤中的石英和空气具有较大的折射率差，光纤中空气孔的大小和排列方式也可以实现多种设计。因此光子晶体光纤较传统光纤而言，可以更加灵活地设计其色散特性。对于最为简单地三角结构TIR型光子晶体光纤，通过简单地改变空气孔的大小和间距，可以调节其零色散波长从红外到可见波段。同时还可以实现在较宽波长范围的色散平坦，但目前还难以制造较低损耗的色散平坦光子晶体光纤。

最近出现的一种色散控制光子晶体光纤的设计为：芯层由一个掺锗（高折射率）棒和其周围的3个掺氟（低折射率）棒组成，包层为包含三角排列的空气孔的石英基质。通过改变光纤结构的参数，不仅可以控制光纤在特定波段的色散值，而且还可以控制光纤的色散斜率。值得注意的是这种光纤为非线性光纤，其色散斜率为1×10^{-3} ps/（km nm^2），较传统的非线性低色散效率光纤小一个量级，极大地拓宽了非线性光纤的应用带宽。同时这种光纤的非线性系数达到了11.2 W/km。其1 550 nm损耗为9.9 dB/km，与标准单模光纤的融接损耗仅为0.25 dB。

(2) 高双折射光子晶体光纤

保偏光纤在相干光通信系统以及光纤传感系统中有重要



的应用。光子晶体光纤具备较大的折射率差，在制造过程中也可以容易地调节光纤芯层附近微结构的对称性。这就可以使我们通过对光子晶体光纤的结构进行设计，很容易实现较高的模式双折射，将光子晶体光纤用作保偏光纤。近几年，人们提出了几种高双折射光子晶体光纤的设计。理论和试验研究均表明，高双折射光子晶体光纤的模式双折射可达 10^{-3}，较传统保偏光纤高一个量级以上。在这方面的研究包括：设计新型结构的光子晶体光纤，分析其模式双折射、模场半径、有效面积、数值孔径、限制损耗以及偏振模色散等特性。

最近一种令人感兴趣的设计是单模单偏振（或绝对单模）光子晶体光纤，它仅支持基模的一个偏振模传播，从而克服了保偏光纤的偏振串扰和偏振模色散等问题。理论分析表明，适当的设计可以实现 1.48～1.6 μm 范围，约 120 nm 的单模单偏振带宽。同时光纤的限制损耗小于 0.1 dB/km。

保偏光子晶体光纤大部分是通过设计光纤结构引入较大的几何双折射来实现保偏目的的。最近报道了一种由应力双折射保偏光子晶体光纤。在光纤的外包层加入了两个对称的应力区，由于应力区材料（掺硼石英）的热膨胀系数与光纤材料（纯石英）不同，在光纤芯层附近形成了应力场。从而引起了双折射。这种光纤的双折射与波长无关，大小约为 1.5×10^{-4}。

（3）非线性光子晶体光纤

光纤的非线性效应在诸如光学数据再生、波长转换、光学解复用和 Raman 放大等领域有着广泛的应用。随着光纤技术的发展，如何有效地提高光纤的非线性系数成为人们感兴趣的研究领域之一。

光纤非线性的度量是其非线性系数 γ：$\gamma=2\pi n_2/(\lambda A_{\mathrm{Aeff}})$，$n_2$ 为材料的非线性系数，λ 为波长，A_{eff} 为模式的有效面积。石英材料的非线性系数为 $n_2\approx2.2\times10^{-20}\ \mathrm{m^2/W}$，在较强光强的作用下，其非线性效应就不可忽视。传统光纤在 $\lambda=1.55\ \mu\mathrm{m}$ 的非线性系数为 $\gamma\approx1\ \mathrm{W^{-1}\,km^{-1}}$（Corning SMF28）。通过减小芯径（减小有效面积 A_{eff}）或者在芯层提高掺锗的浓度（增大 n_2，同时减小有效面积 A_{eff}），在传统光纤中已经获得了高达 $\gamma\approx20\ \mathrm{W^{-1}km^{-1}}$ 的非线性系数。

由于光子晶体光纤的包层中包括周期性排列的空气孔，当空气孔较大时，光子晶体光纤就能获得较传统光纤大的多的数值孔径（*NA*），由此模式也就被更强地限制在芯层，如图 20.3-30 所示。在波长为 $\lambda=1.55\ \mu\mathrm{m}$ 处，纯石英光纤的非线性系数达到了 $\gamma\approx60\mathrm{W^{-1}km^{-1}}$。应用光子晶体光纤技术，可以获得超过标准的通信光纤 50 倍以上的非线性系数。

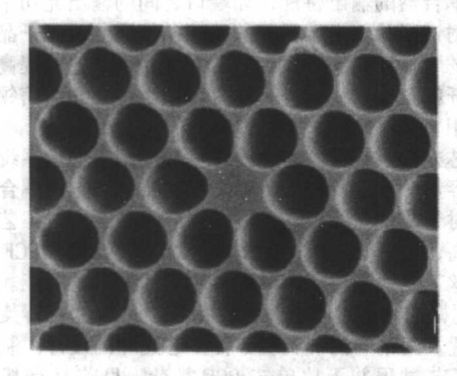


图 20.3-30 芯径为 1.2 μm 的纯石英光子晶体光纤的 SEM

纯石英 TIR 型光纤在波长 $\lambda=1.55\ \mu\mathrm{m}$ 处的损耗已经小于 1 dB/km。然而将光纤的芯径减小到波长的量级尺度通常会引起较大的损耗。这是因为：①在这种光纤里模式场将向光纤的包层扩展，光场将会更强的与空气石英界面发生作用。此时空气孔表面的不光滑引起的光散射就会增大光纤的损耗。②当空气孔的层数较少时，会有部分的光场泄漏到光纤的外包层，引起限制损耗的增大。解决这一问题的方法是增加空气孔的层数。通过适当地设计，可以在保持较小的限制损耗（<0.2 dB/km）的同时获得较小的芯层面积（<2 μm²）。损耗的存在限制了基于非线性光纤的器件的长度。对于高非线性光纤需要的典型长度为 10 m。因此损耗约为 1 dB/km 的高非线性光子晶体光纤具备了实用价值。

高非线性光子晶体光纤还具备新颖的色散特性。适当地设计光纤结构参量可以在需要的波长范围对色散的大小、符号、色散斜率进行调节。高非线性光子晶体光纤可以获得小到 550 nm 附近的异常色散。这使得在红外和可见波段实现孤子的产生和传输成为可能。在这方面的应用之一是利用孤子自频移实现了飞秒脉冲从 1.06～1.3 μm 的调谐。利用光子晶体光纤的零色散波长具备更宽的调谐范围，还可以实现超连续光谱的产生。超连续光谱在控制飞秒激光脉冲的相位稳定、脉冲压缩、光学频率测量、DWDM 光源等领域有着重要的应用。

光子晶体光纤中的空气与石英的折射率差远大于传统光纤的芯包折射率差。对于光子晶体光纤，减小光纤的尺寸，或增大空气孔都可以获得很强的模式限制。此时较强的光场强度就导致了光纤中增强的非线性效应。此外，对于许多光纤的非线性效应的应用来说，要求其具有特殊的色散特性。因此，光子晶体光纤在研究光纤非线性方面具备特殊的优势。

（4）大模场面积光子晶体光纤

大模场面积光纤是高功率激光传输的关键器件。传统的光纤掺杂技术（MCVD 法）中，通过减小数值孔径或增大芯径可以获得较大的模场面积。但光纤芯层与包层折射率差的精度控制最终限制了光纤的最小数值孔径。

光子晶体光纤技术为制备大模场面积光纤开辟了新的道路。同时光子晶体光纤技术也可以提高芯层与包层折射率差的精度控制。通过增大孔距同时保持空气孔的相对孔径小于某一特定的值，就可以获得大模场面积。目前已有模场面积超过 600 μm² 单模光子晶体光纤的报道。这种光纤的另一特点是除了大模场面积以外，还不存在截止波长，即在宽的波长范围内都保持单模运行。

在传统光纤中，弯曲损耗是限制其模场面积的关键因素之一。光纤的弯曲损耗在长波长增大。而对光子晶体光纤，除了弯曲损耗在长波长增大以外，在短波长其弯曲损耗也会增大。这是因为在光纤的弯曲部分，光可以延空气孔之间的石英基质泄漏出去。因此在设计大模场面积光子晶体光纤时，其弯曲损耗也是需要考虑的重要因素之一。

（5）高数值孔径光子晶体光纤

传统光纤中光的收集效率与数值孔径 $NA=\sqrt{n_c^2-n_{cl}^2}$ 密切相关，式中，n_c、n_{cl} 分别为芯层、包层的折射率。光子晶体光纤中的较大的折射率差（空气与石英）使得制造多模大数值孔径（大于 0.7）光纤成为可能。高数值孔径光子晶体光纤可以应用于高功率光束的收集与传输方面。这种光纤的一个重要应用是制造双包层光纤激光器和放大器。

（6）新型 PBG 光子晶体光纤

PBG 型光子晶体光纤和 TIR 型光子晶体光纤的一个重要区别是 PBG 型光子晶体光纤的模式折射率小于包层的有效折射率，而 TIR 型光子晶体光纤的模式折射率则大于包层的有效折射率。这就意味着 PBG 型光子晶体光纤的芯层具有较低的平均折射率，所以 PBG 型光子晶体光纤对于低折射率材料的导光有重要意义。另外一个重要区别是 TIR 型光子

晶体光纤可以在任意的频率都存在导模，而PBG型光子晶体光纤的导模只存在于某一个频率范围之内，在某一频率范围之内PBG型光子晶体光纤可能只存在高阶模，而基模被截止。

蜂窝结构的PBG型光子晶体光纤是最早研制成功的PBG型光子晶体光纤。其优点是光纤包层的蜂窝结构可以提供较三角结构更宽的光子带隙。理论分析表明，模式场的大部分能量集中在石英区域，同时较多的能量分布在中心的空气孔缺陷部分，这将有利于光纤在传感领域的应用。

最近提出的一种新型蜂窝结构PBG型光子晶体光纤设计是：光纤的芯层用低掺杂区代替一个空气孔缺陷，或包层中的周期性结构单元包含高掺杂区。掺杂区的应用改变了传输窗口（波长范围）和色散特性。分析表明光纤的芯层用低掺杂区时，导模在短波长和长波长都会出现截止。适当设计的光纤在 $\lambda = 1.55\ \mu m$ 处可获得 $D = 600$ ps/（nm km）的异常色散。包层中的周期性结构单元包含高掺杂区时，其零色散波长可以低于500 nm，同时有效面积约为 $1 \sim 2\ \mu m^2$。调节光纤的结构参量可以得到单模运行。

三角格子PBG型光子晶体光纤诞生于1999年。在这种光纤出现的初期，由于模式场被光子带隙效应束缚在光纤的空心区域，避免了材料的吸收损耗和非线性效应的产生，人们认为它将在未来的超大容量通信系统中得到应用。但实践证明低损耗PBG型光子晶体光纤的制造非常困难，目前这类光纤的最低损耗为1.72 dB/km，此外其传输窗口也比较窄。

目前三角格子PBG型光子晶体光纤的明显的应用领域是在某些波长，石英的损耗较大时，可以用其来传输高能激光束；此外，它还可以应用于气体传感和粒子束传输。

2.4　基于PCF的光无源器件

随着光通信系统传输距离和通信容量的增大，对一些光器件的动态控制变得越来越重要。目前系统中已经有大量可调谐光器件，如可调谐滤波器、可变衰减器、光开关等，它们必须能在尽可能宽的动态范围内调谐，并满足一定的要求，如低插入损耗、宽工作带宽、低偏振相关损耗（Polarization Dependent Loss PDL）。在全光纤器件中得到这些特性并不困难，因为全光纤器件的插入损耗较低，而且对偏振态敏感度低。

（1）光纤光栅

光纤光栅的发展已经日趋成熟，按照工作波长与光栅周期的大小关系，光纤光栅分为Bragg光栅（FBG）和长周期光栅（LPG）。在PCF光纤芯层掺杂光敏材料，如锗，制作光敏光子晶体光纤，利用传统的紫外写入技术，可以制作Bragg光栅和长周期光栅。最近文献报道用 CO_2 激光写入技术在纯石英光子晶体光纤上制作了长周期光栅；用电弧写入技术在纯石英光子晶体光纤上制作了长周期光栅。这两种方法都是通过加热光纤使其软化，造成光纤中空气孔的变形来实现的。这类光栅的突出优点是具有很好的温度不敏感性和稳定性。

（2）结构调谐滤波器（偏振耦合器）

光纤旋转滤波器或偏振耦合器是指一种双折射光纤长周期光栅，其作用是在某一波段使两个正交的偏振模式发生有效的耦合。这样在光栅一端输入的某一偏振模式将在另一端以与其正交的偏振模式输出。光栅可以通过紫外光写入光敏的纤芯或者周期性的旋转光纤得到。当光栅的周期与两个正交偏振模式的传播常数满足相位匹配条件时，两个正交偏振模式的共振耦合就会发生。图20.3-31是基于高双折射光子晶体光纤的偏振耦合器的SEM。光纤的孔距 $\Lambda = 2.23\ \mu m$，两种空气孔的直径 $d_1 = 1.15\ \mu m$，$d_2 = 2.15\ \mu m$，光纤直径为125 μm。双折射光子晶体光纤在 $\lambda = 1.55\ \mu m$ 的拍长为 $L_B \sim 600\ \mu m$，双折射为 $B \sim 0.002\ 58$。制作过程中周期性的旋转光纤，并通过 CO_2 激光束退火制成长周期光栅。图20.3-32为两个正交偏振模式的功率转换效率与波长的关系。光子晶体光纤偏振耦合器的耦合效率可以高达99.5%，此外，偏振耦合器的长度也非常短，为十几个毫米。而基于传统光纤的偏振耦合器的长度一般为几个厘米。

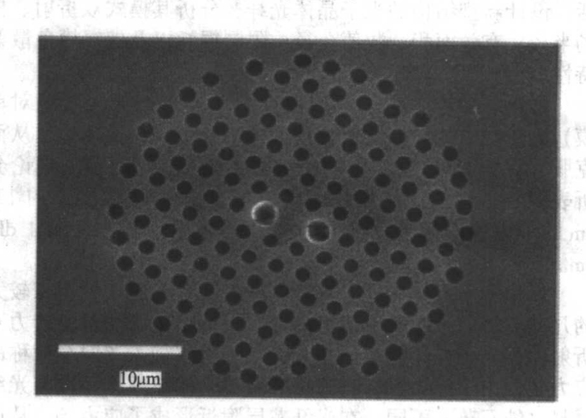


图20.3-31　高双折射光子晶体光纤的横截面SEM

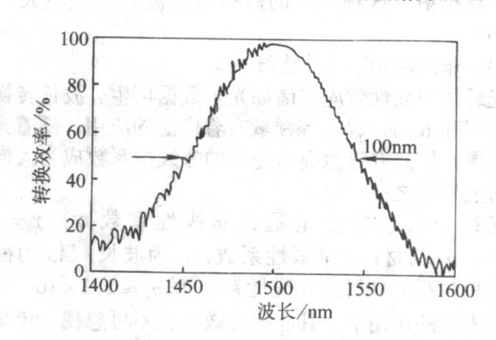


图20.3-32　光子晶体光纤偏振耦合器的耦合效率

（3）光子晶体光纤耦合器

光纤耦合器能将一个光纤中传输的光分配到两个或多个光纤中，可用于光功率分配，波分复用及光开关等。随着光子晶体光纤应用研究的迅猛发展，基于PCF的光纤耦合器也开始应用于光通信中。人们已经利用熔融双拉锥方法制作出光子晶体光纤耦合器。用4孔PCF光纤制作耦合器的工艺方法和过程，与传统光纤耦合器的熔融拉锥工艺非常相似。如果选择不同的光子晶体光纤，或者调节拉锥区域长度，都可以改变耦合器的输出特性，如端口之间的输出光功率的分光比和透射谱形状。由于目前的工艺条件限制，光子晶体光纤耦合器的附加损耗比较大，随着PCF光纤工艺的提高，光子晶体光纤耦合器的性能进一步改善，必将在光通信领域发挥重要作用。

双芯光纤耦合器。多芯光纤一般应用于通信系统中的增加信道容量、温度及拉力传感、移频器、和方向耦合器等领域。但对于传统光纤工艺来讲，制造多芯光纤对工艺条件的要求较高，制造质量较高的多芯光纤非常困难。PCF的管棒堆积拉丝工艺为制造高质量的多芯光纤提供了可能。可以在PCF预制棒的制造过程（管棒堆积）中，通过对石英棒的个数、位置及间距的调节实现各种多芯光纤的设计。制造多芯PCF的工艺过程并不比单芯PCF复杂。目前已有基于双芯PCF的方向耦合器和传感器的实验报道。

（4）可调谐液晶光子带隙光纤（Liquid Crystal Bandgap Fibers）

光子晶体光纤中空气孔的存在为新型光波导结构的设计



提供了更大的自由度。如果将某些材料引入光纤中的空气孔，光场将和这些材料（尤其是光纤芯层附近）发生较强的相互作用。液晶是由各向异性分子组成的有机材料。其特点是长程有序以及具有介于液体和固体之间的热动力学中间相。将液晶注入到光子晶体光纤的空气孔中，空气孔部分就被液晶占据。液晶的折射率由其分子的排列取向决定，如果其折射率发生变化，那么光子晶体光纤包层的能带结构就随之发生变化，从而导致光纤的传输特性发生改变。这种装置的示意图如图 20.3-33 所示。液晶被注入到光子晶体光纤的空气孔中，光纤外包一层导电薄膜用作微加热器。微加热器的作用是调节液晶的折射率。

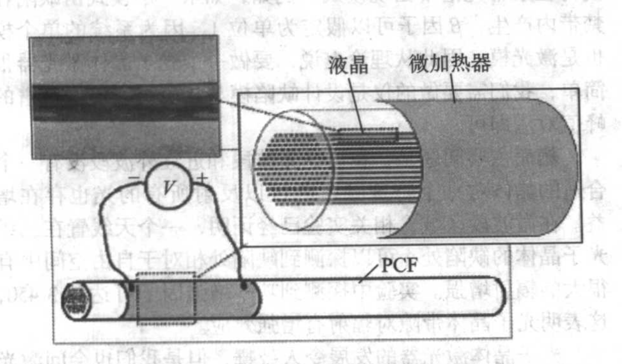


图 20.3-33　可调谐液晶光子带隙光纤

通过调节液晶的折射率，光子带隙的宽度和位置都会发生变化，光纤的导模的特性也随之变化。974 nm 泵浦激光耦合到液晶光子带隙光纤后的透射谱在 26.5～26.9℃范围内透射峰强度急剧减小，其差值约 60 dB。利用可调谐液晶光子带隙光纤可以实现高度灵敏的光开关，其消光比可达到 80 dB，而插入损耗仅为 1 dB 左右。

(5) 可调谐衰减器

PCF 光纤与普通光纤在结构上的明显区别就是存在大量空气孔，如果在孔区域填充某些材料（介质或导体），利用填充材料对环境因素的敏感响应可以制作多种可调谐光器件，实现窄带宽或宽带宽内光学性能的调谐。有一种基于光子晶体光纤的可调谐衰减器，它的 PCF 结构比较简单，只有一层空气孔，但孔径很大，在孔内填充液体，通过外部应力或毛细管发热元件控制液体在孔内的运动和位置，从而改变 PCF 内光的模式特性，达到调谐目的。这种结构也可用于制作可调谐滤波器。另外一种可调谐衰减器，是在空气孔中注入熔融的聚合物，然后将聚合物所在位置的 PCF 光纤拉锥，同样利用毛细管发热元件对拉锥区域加热，聚合物的某些性能将发生变化，引起光纤中传输的模式特性改变，达到调谐目的。通过选择聚合物材料，改变拉锥区长度和拉锥半径，调整整个器件光纤长度，可以获得更低插入损耗和更宽动态范围。

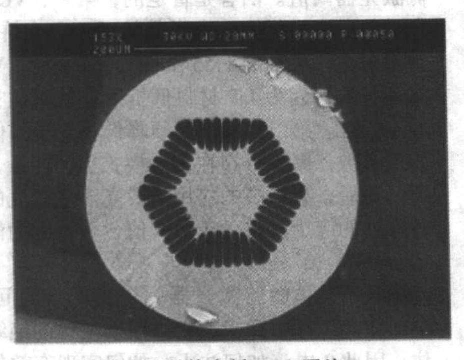
2.5　光子晶体光纤激光器

光子晶体光纤结构设计的灵活性，使人们几乎可以随心所欲地设计各种可能的光器件，不仅是无源器件，而且包括有源器件。在 PCF 中掺杂不同有源特性的稀土元素，如铒、镱，可以制作基于光子晶体光纤的有源光器件。

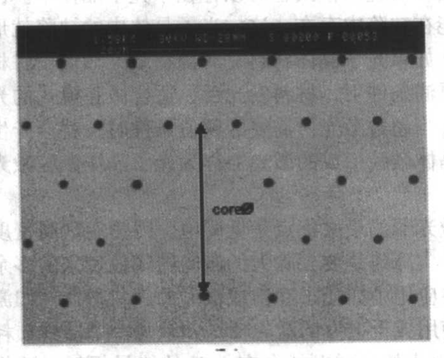
大模场面积光子晶体光纤的出现为研制高功率光子晶体光纤激光器提供了可能。传统的大模场面积光纤制造过程中，为了保证光纤的单模运行，必须精确地控制芯包层之间的折射率差。光子晶体光纤在提供大模场面积的同时还可以保证光纤在任意波长的单模特性，此外光子晶体光纤的制造技术还可以更准确地控制芯包之间的折射率差。通过引入一层空气内包层制造的包层泵浦结构，可以极大地增大数值孔径，以提高耦合效率同时对泵浦光模场提供了较强的限制。包层泵浦光子晶体光纤的应用可以减小器件的长度，拓展调谐范围和新的操作波长。

另一方面，稀土掺杂大数值孔径小模场面积光子晶体光纤的设计减小了信号光和泵浦光的模场，可以提高小信号增益系数，降低泵浦域值。如果在光纤芯子附近破坏结构的对称性，引入高双折射，还可以应用于保偏装置。光子晶体光纤的短波长异常色散特性和可控的有效面积可以广泛地应用于脉冲的放大以及激光器件。例如掺镱光子晶体光纤放大器实现 1 μm 附近的可调谐飞秒孤子脉冲。

W. J. Wadsworth 等于 2000 年最早研制成功了光子晶体光纤激光器。接着大模场面积光子晶体光纤激光器和包层泵浦光子晶体光纤激光器也随之问世。随后光子晶体光纤激光器得到了迅速发展。目前报道的包层泵浦光子晶体光纤激光器的最大输出功率为 80 W，其斜率效率为 78%。图 20.3-34 和图 20.3-35 分别为掺镱大有效面积空气包层光子晶体光纤激光器 SEM 照片和斜率效率。



(a) 光子晶体光纤 SEM 照片



(b) 芯子部分的放大照片

图 20.3-34　掺镱大有效面积空气包层光子晶体光纤

2.6　光子晶体光纤的其他应用

光子晶体光纤结构设计的灵活性和多样性，以及其表现出来的特殊的传输特性，如色散特性、超高非线性特性以及光子带隙导致的空气芯传输等特性极大地拓展了光纤光学的研究领域。以下举例说明光子晶体光纤在气体非线性光学、超连续谱的产生、粒子导引、传像等方面的应用。

(1) 气体非线性光学

光子学领域的一个重要问题是如何有效地增强激光和低密度媒质（如气体等）的非线性作用。这就对光强、相互作用长度以及光束质量提出了较高的要求，这些问题到目前为止还没有很好地解决。PBG 型空心导模光子晶体光纤的出现

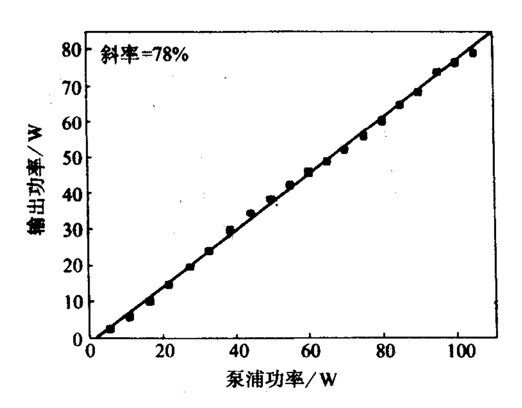


图 20.3-35 掺镱大有效面积空气包层光子晶体光纤激光器的斜率效率

则有效地解决了这些问题。例如应用 PBG 型空心导模光子晶体光纤实现气体的超低域值受激 Raman 散射。在空心部分填充氢气，受激拉曼散射的脉冲阈值能量可以降低到以前的1%以下。如果在空心部分中填充氩气，利用 Ti 蓝宝石激光器输出波长为 800 nm 的超短（fs）高能量（mJ）脉冲产生高次谐波，可输出紫外光或 X 射线。

（2）超连续光谱的产生

当超短高能脉冲在媒质中传播时，其频谱将在一系列的非线性相互作用下得到极大的展宽。利用长度仅几厘米，零色散波长在 800 nm 附近的高非线性 PCF，重复频率 100 MHz 的光脉冲就可极大地展宽，输出超连续光，输出脉冲孔径很小（0.5 μm^2），脉冲持续时间仅几个 ps，谱宽与阳光一致，而比阳光亮度高 10^4 倍。大带宽和高亮度使超连续光源成为各种光谱分析的理想光源，而且输出脉冲光斑极小，可获得很高的空间分辨率，超连续光源用于测量光频率时精度可达 5.1×10^{-16}。目前光子晶体光纤中超连续光谱的产生已经成为光纤光学领域的研究热点。

3 微腔激光器

3.1 微腔激光器的特点

类似于半导体中的掺杂能级，如果在光子晶体中引入缺陷，那么和缺陷相对应的模式也可以存在于光子晶体中。由于这个模式仅能在缺陷中存在，这样光子晶体中的缺陷就形成了一个微腔。如果光子晶体材料是有源物质，如量子阱材料，在合适的泵浦条件下，材料发光后，适合微腔模式的光在微腔中谐振，当超过激光所需要的阈值条件时，就会产生激光。由光子晶体微腔形成的激光器称为光子晶体微腔激光器。

光子晶体激光器的最大优点是低阈值。因为实现高密度的光子集成的一大障碍是要去除大的激光器阈值带来的多余的热量。在一些应用中如光子互连或很大的片状的器件如激光打印，需要使用成千上万的激光器，如果每一个器件损耗为 1 mW，则在很小的区域上就会有 1 W 的能量损耗，这将导致很严重的散热问题。

激光器的阈值从何而来？为什么光子晶体可以解决此问题？实际上，这是一个模式计算的基本问题，因为一般地只有一个适合共振腔的模产生激光，如果我们定义一个盒形的激光腔，其体积为 V，折射率为 n，增益谱宽为 Δv，运行频率为 v，则该腔可以支持的模数 N 可以表述为

$$N = V\frac{8\pi}{c^3}n^3v^3\Delta v \qquad (20.3\text{-}2)$$

对于典型的半导体激光器器件，这个结果大约为 $10^4\sim10^5$ 个模，然而我们只需要一个理想的产生激光的模式，因此有很多能量浪费在产生激光之前。另外，在激光产生以后，这 $10^4\sim10^5$ 个非激光模产生竞争，会产生噪声。如果减少不合适的模式，不仅会降低噪声特性，还可以确定模比率同时也决定激光器阈值。激光器阈值的表达式如下，通常称为 β 因子

$$\beta = \frac{\Gamma\lambda^4}{8\pi Vn^3\Delta\lambda} \qquad (20.3\text{-}3)$$

Γ 是局域因子（增益体积相对于腔体积的比率）。缺陷可以使得在禁带光谱中出现模式。例如，如果一个模式由缺陷在禁带内产生，β 因子可以假定为单位 1，因为系统的单个模也是激光模。因此从理论上说，要做一个光子晶体激光器很简单，我们需要做的仅是设计缺陷模与相应材料的增益谱的峰值对应即可。

然而主要问题是，在可见光波段和近红外波段没有一个合适的晶体对一个特殊频率既可以反射所有的光也存在增益。在微波段区域，相关实验已经证明，一个天线置在三维光子晶体的缺陷处，可以探测到缺陷处相对于自由空间中有很大的辐射增强。实验中探测到功率增强因子可达到 3 450，这表明光子晶体带隙对辐射有增强效应。

光子晶体激光器的发展令人鼓舞，但是我们也会问激光器需要多低的阈值？曾经有人预测亚 μA 的阈值：但这么低的数值是必要的吗？许多低阈值激光器瞄准在光通信领域的应用，以光通信应用为例可以给出一个答案。据后向演化方法（back-of-the-envelope）计算表明，波长为 1 μm 功率 1 W 的光大约由 5×10^{18} 光子/s 组成，则 5×10^{15} 光子/s 为 1 mW。如果我们假设一个典型的收发系统的损耗为 30 dB，数据速率为 10 Gbit/s（这种速率已在实验室实现），占空比为 50%，则我们还剩余 250 个光子/bit。考虑到容许的数据误码率为 $10^{-8}\sim10^{-10}$ 范围，这 250 个光子就保证了无误码的数据传输，因此1 mW对于该系统是最小需要的功率。激光器运行在 1 mW 时的典型的电流阈值大约是 100 μA 的量级，所以比这更小的阈值并不实用。

阈值为 50 μA 的垂直腔（VCSEL）激光器已经实现，因为它的体积很小，因此有人会想是否还需要用光子晶体来降低激光器阈值。回答是肯定的，第一，VCSEL 激光器只能做在少数激光材料上，光子晶体理论上允许做在各种材料上。举例来说，通常的 1.55 μm 的通信窗口，VCSEL 激光器是不能运行的，因为 InP 材料低折射率的对比很难形成效果较好的 VCSEL。第二，噪声必须降低。光子晶体可以减少微腔内的模式数，减少分布在多余模式上的能量，从而降低辐射噪声。最后，有很多的应用需要高能量密度的光辐射阵列。这些阵列的应用将得益于低阈值，否则因为散射问题等将无法运行。

光子晶体微腔激光器一个较严重的问题是有源区域太小，才几个平方微米，它被周期结构的绝缘材料或空气包围住。因此，电流如何注入，如何实现有效的电流流动值的研究。对于光泵方法而言，实现有效的光泵也很困难。

3.2 光子晶体微腔激光器应用

光子晶体微腔激光器未来最大的潜在应用可能是作为新一代光子集成光路的光源。法国研究者 H.Benisty 利用内嵌光源的方法在单片上集成了有源器件和光子晶体的无源器件，并且利用该方法研究了无源光子晶体的透射特性。这种集成器件种虽然还比较初步，有源器件部分采用的是有源区



材料的自发发射特性，但这种方法提出了一种集成的思路，即内嵌光源的集成器件在理论和实验上都是可行的。在半导体有源材料的圆形完整晶片上，利用高精度深刻蚀设备，将边发射的光子晶体半导体激光器、光子晶体半导体调制器、大量的光子晶体半导体无源器件及光子晶体半导体接收器件一次性刻蚀出来，而在激光器和调制器上采取合理的方法分别加入电流和电信号，则基于光子晶体的光电子集成器件与集成回路便可以实现。光子晶体微腔同样可以实现能量向光子晶体波导的耦合。法国的C.Seassal和S.Olivier分别报道了实验观测到的较大的光子晶体微腔向光子晶体波导耦合能量的现象。他们利用巧妙的工艺方法保留了微腔区域的量子阱有源物质，这样在进行光泵浦时，只有微腔部分会有光谱产生，结果在波导的端口外探测到了发光谱，证明了微腔可以向光子晶体波导耦合能量。S.Olivier还通过微腔和波导的耦合以及数个微腔的耦合实现一种称为mini-stop-band的功能。这些研究是对光子晶体激光器在光子集成中的有益探索。

3.3 光子晶体微腔激光器设计

合理地设计光子晶体微腔激光器的晶格结构、缺陷等可以显著地改善激光器的工作特性。通过数值模拟可以确定晶格结构、缺陷的最佳参数，优化器件结构，简化工艺步骤。半导体就光子晶体微腔激光器的结构而言，通过数值模拟和实验工作对白体结构进行优化，从而提高激光器的模式特性、降低阈值、提高谐振腔品质因子，实现电注入的室温激射并实现其在光子集成方面的应用是以后的研究重点。

如果缺陷仅仅是由在周期性排列的空气柱晶格中去除中心处的一个空气柱而形成，那么在此微腔中形成的辐射模是二维简并的。Painter通过对称地增大中心线上紧邻缺陷处的两个空气柱的直径消除了简并现象，在此微腔中只有沿y方向的对称偶极子振荡模可以被局域化，实验结果表明该微腔的Q值较小，光致发光阈值较高。

Park认为这种对晶体结构对称性的改变会引起很大的光损耗并降低Q值，导致阈值升高，因而设计了如图20.3-36所示的结构，晶格常数为570 nm，孔径为188 nm，变化的小孔半径为125 nm，通过减小环绕缺陷的空气柱的直径将单极子辐射模式从空气带中移入光子带隙的中间，由FDTD计算的局域化的场分布见图20.3-37，可见单极子模式跟缺陷微腔的增益区有很好的重叠。

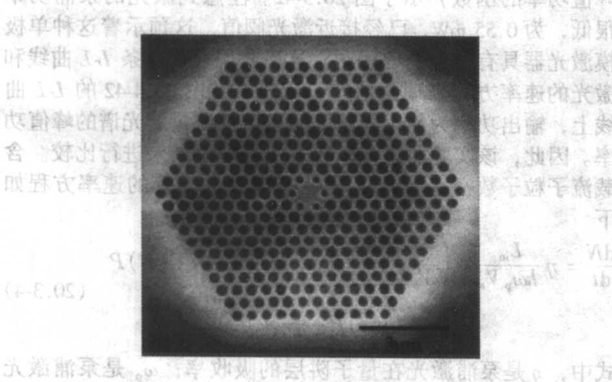
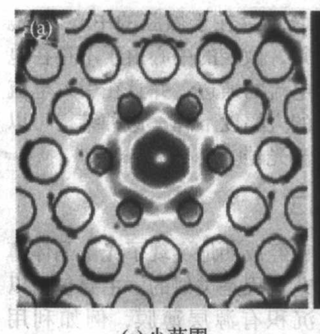
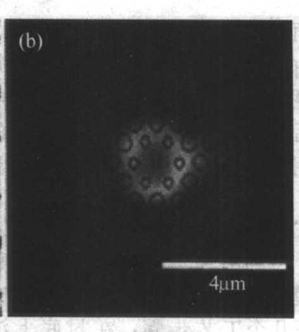


图20.3-36 光子晶体缺陷微腔的扫描电子显微镜

虽然横向和侧向都保持了单模振动，但复杂的偏振模仍然是亟需解决的问题。对偏振模的有效控制可以改善激光器的单模特性、提高输出功率，并能减小面发射光束的发散角。在由圆形空气柱组成的光子晶体结构中，场分布对外部





(a)小范围 (b)大范围

图20.3-37 由FDTD法得到的微腔中的光场分布

环境和工作条件是敏感的，难以实现对偏振模式的控制。当采用椭圆形的空气柱组成光子晶体结构时，例如采用短轴与长轴比例为0.7的椭圆代替上面结构中的圆，结果有了很大的变化：在能带结构中，模式的简并被消除，更重要的是在晶体中，电磁场的分布得到了有序化，即线性偏振模。Noda利用该结构的光子晶体做半导体激光器的谐振腔，成功实现了室温的电致发光。虽然器件的尺寸较大，但仍然得到了单波长和线偏振的激光。

Meier认为在二维光子晶体的触带结构中具有很高对称性的点上，由于各个模式在这些点上是简并的，模式间存在强烈的耦合，导致波的群速度为零，由于这些驻波的存在产生了激光所需的反馈。Imada设计了电致发光的光子晶体为谐振腔的激光器，研究了在电注入情形下光子晶体谐振腔对光场的作用。Imada认为，在三角形晶格光子晶体中，有6个对称的$\Gamma-X$方向，因此沿某一个方向传播的光波会被反射到其余5个方向，即沿6个方向上的光波存在相互间的耦合，从而产生了激光所需的驻波。虽然这种激光振荡发生在二维光子晶体的平面内，但在一阶散射下有光耦合到垂直于平面的方向，因此该器件表现为面发射的特性。测试的阈值电流3 kA/cm^2，激光的近场特性表现为均匀的圆形光束，远场发散角小于1.8°。研究结果还表明电流注入的均匀性对光场的特性影响很大。

虽然正方晶格的完整光子晶体的光子禁带远小于相当参数的三角晶格的光子晶体，由于完整正方晶格结构光子晶体也存在类TE模的带隙，因此也可以通过引入缺陷研光子晶体激光器，而且正方晶格的光子晶体微腔在某些特性方面更优于三角晶格的微腔。Ryu等设计并制作了室温激射的正方晶格光子晶体激光器。在正方晶格中形成的缺陷微腔中，可以只允许最低阶的几个模式存在，这些模式是非简并的，而且是仅有的存在于TE带隙中的缺陷态。图20.3-38给出了其中的橡极横的电场分布。通过参数优化设计和限制垂直与水平方向的光损耗，从最低阶的这些模式中可以获得高达18 000的总品质因子（Q值），垂直方向的Q值更是高达40 000。

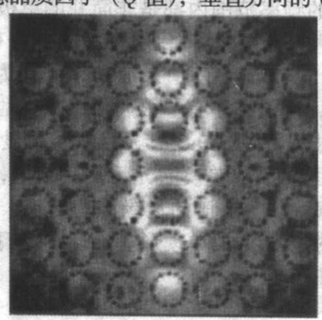


图20.3-38 y方向偶极模的电场分布

而且，这些最低阶模式的电磁场不存在于微腔的中心区域。由此产生的一个有利的结果就是，微腔的中心由于不存在电磁场，因此可以用作激光器件电流的通道，并且在引入电流后并不导致器件微腔品质因子的大幅度下降。这种结构可以用来制作电流注入的光子晶体激光器。

3.4 光子晶体激光器微加工

利用先进的纳米加工手段已经成功地实现了光子晶体薄膜的室温受激发射。多数的工艺过程是类似的。主要包括以下几个工艺步骤：在衬底上沉积有源层薄膜，例如利用MOCVD在InP上沉积3～6层InGaAsP应变量子阱，相邻层间以无应变的InGaAsP量子阱层相隔，为了保护有源层，可以在量子阱层上沉积InP保护层，在工艺结束后将该层去除；制作掩模板，例如利用PECVD沉积获得的Si_3N_4，利用电子束气相沉积获得Cr和Au，以及由光刻胶层共同组成的掩模；利用电子束曝光在PMMA上定义图案；利用离子束刻蚀将图案传入金属中；刻蚀Si_3N_4层，如RIE干法刻蚀；在半导体上刻蚀图案，例如ECR刻蚀；利用化学湿法腐蚀去除衬底和表面的保护层。

3.5 光子晶体激光器特性表征

3.5.1 三角晶格单个缺陷微腔光子晶体激光器

Painter等人制作并测试了一个二维光子晶体微腔激光器，加工方法已在第3章中描述。在二维光子晶体中间去掉一孔形成的微腔结构得到的是一对简并的偶极模。为消除简并，得到单极模微腔，在X方向上增加离缺陷最近的两个空气孔的半径，这样只有Y方向上的偶极模可以很好的局域化。他们所做的激光微腔的晶格常数为515 nm，空气孔半径为180 nm，增大的圆孔半径为240 nm，平板厚度为210 nm。理论模拟得到该微腔结构的Q值为250，峰值波长为1 509 nm，有效模体积为0.03 μm^3。实验中用一830 nm的半导体脉冲激光器作为泵浦源，脉冲宽度为10 ns，周期为250 ns，由一显微物镜将其光束聚焦成3 μm的光斑照射在样品表面，并用同一显微物镜收集上表面辐射出的光。在基底温度为143 K下观察到了的光子晶体微腔中激发的激光，峰值波长为1 504 nm，和理论值非常接近，泵浦阈值为5.75 mW。

另一种单极模三角晶格修饰的单个缺陷微腔激光器如图20.3-39所示，晶格常数为570 nm，孔径为188 nm，变化的小孔半径为131 nm，光子晶体为悬空结构。研制好的平板波导的光子晶体激光器由980 nm激光二极管泵浦实现。测试系统如图20.3-40所示。所有的实验在室温下进行。为了减少热效应，样品采用10 ns的1%占空比的脉冲激光泵浦，用数值孔径为0.85的显微物镜将泵浦光斑聚焦到约4 μm直径大小照射在样品上，同时收集由样品发出的光。测试结果表明，辐射模在较宽的频率范围内都是非简并的单极模式，因此有源区辐射的绝大部分光都耦合到该唯一可能存在的模式。实验中的激射波长1 567 nm，阈值泵浦功率大约为0.3 mW。相对Painter的结构，阈值功率有了很大降低。典型的阈值以上的单极模激光谱显示在图20.3-41。其中插图显示的是阈值以下的光谱。该图显示了单模激光情况。这里，偶极模、六极模和四极模在宽带的PL谱的边缘没有出现，在这种情况下，非简并的单极模激光以单模形式出现，我们同时期望它具有较大的自发辐射因子。

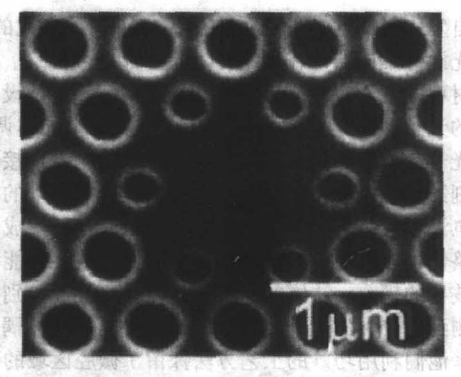


图 20.3-39　三角晶格光子晶体微腔

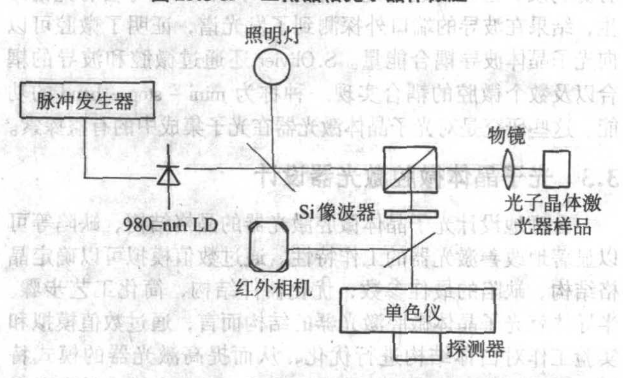


图 20.3-40　室温下光子晶体激光器测试系统

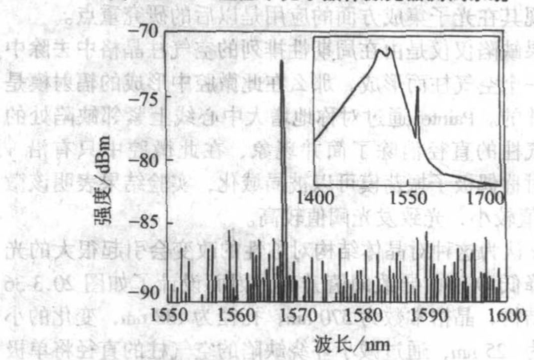


图 20.3-41　三角晶格光子晶体单极模微腔激光器光谱

单极模激光的L-L曲线（收集到的激光光功率作为泵浦峰值功率的函数）示于图20.3-42。注意到激光的泵浦功率很低，为0.55 mW，已经接近激光阈值，这预示着这种单极模激光器具有很大的β因子。这里我们通过这条L-L曲线和激光的速率方程来理论估计β因子。在图20.4-42的L-L曲线上，输出功率为使用高精度的光谱仪测量的光谱的峰值功率。因此，该实验曲线可以有效地与理论结果进行比较。含载流子粒子数密度N和光子数密度P的传统的速率方程如下

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \eta\frac{L_{in}}{h\omega_p V_a} - \left(\frac{A_a}{V_a}\nu_s N = BN^2 + CN^3\right) - \Gamma G(N)P$$
$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \Gamma G(N)P - \frac{P}{\tau_p} + \beta BN^2 \qquad (20.3\text{-}4)$$

式中，η是泵浦激光在量子阱层的吸收率；ω_p是泵浦激光频率；ν_s是无辐射的表面复合速率；B是双分子复合因子；C是俄歇（Auger）无辐射复合因子；Γ是限制因子。光子寿命τ_p可以用下式代替

$$\tau_p = \lambda Q/2\pi c \qquad (20.3\text{-}5)$$



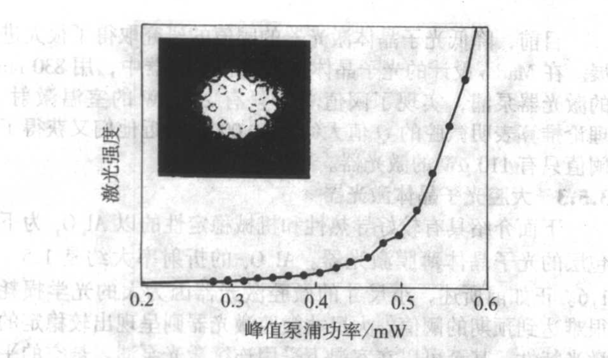


图 20.3-42 泵浦峰值功率和输出激光强度关系

这里 λ 是出射激光波长。在这些方程中，A_a 和 V_a 分别是曝光的表面积和泵浦的有源区的体积。希望得到的参数 β 插入在上述方程中，输出功率 $L_{out}=h\omega PV_a/\tau_p$ 作为泵浦功率 L_{in} 的函数已经画出关系曲线图。对数增益可以估计为 $G(N)=G_0(c/n_{eq})\ln(N/N_{tr})$，$G_0$ 是增益系数，N_{tr} 是透明的载流子密度，N_{eq} 是有效折射率。

一些不同的 β 因子的计算的 L-L 曲线示于图 20.3-43 中，而由实验结果得到的单极模的数据也示于图中。理论和实验结果拟合，得到的 β 值是 0.062 5。为了比较，研究者也分析了双简并模和四极简并模的 L-L 曲线。很有趣的是，双极模 β 的因子估计为 0.035，在其他参数一致的情况下，正好为单极模的一半。但是还需要进一步验证这种降低是否起源于简并。在以上的分析中，得到较大的单极模的 β 因子是 0.062 5，这是相对于一般半导体激光器只有 $10^{-4}\sim10^{-5}$ 而言的。研究者发现将他们所使用的参数略微改变一点，单极模的 β 因子可以增加到 0.1 左右。如果单极模的激光波长调整到光致发光谱的峰值波长处，也许可以得到较大的 β 因子。在悬空平板结构的二维光子晶体的单个缺陷微腔上理论预测其辐射因子高达 $\beta\sim0.8$，而腔体积仅是几个 λ^3。

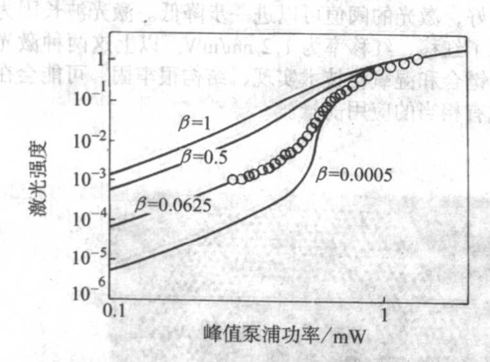


图 20.3-43 三角晶格光子晶体单极模激光的计算和实验的 L-L 曲线关系和 β 因子

另外，研究者也观察到了室温下光泵的以 SiO_2 为包层的、以单个缺陷为微腔的光子晶体激光。到目前为止，这是已知具有氧化物包层的、最小微腔尺寸的光子晶体激光器。在这种结构中，由于提高了导热性能，样品可以采用准连续激光（1 μs 周期下，脉宽为 150 ns，即 15% 的占空比）泵浦。整个结构的导热性还不足以进行连续光泵浦，因为 SiO_2 及键合胶的导热性还是较差的，泵浦阈值达到 2.5 mW。如果进一步优化，这种结构的单个缺陷的光子晶体激光器也许可以运行在低阈值的连续状态。

3.5.2 方形晶格的单个缺陷微腔激光器

许多激光器采用了空气孔的三角晶格结构，以利用其较大的 TE 带隙。在三角晶格的室温光泵的单个缺陷的微腔激光器中已经发现了偶极模和单极模的存在。最近，也实现了方形晶格的单个缺陷微腔的光子晶体激光器。尽管其带隙不太宽，但是两种类型的高 Q 值的共振模在方形单个微腔中理论和实验上都已被成功证明，一个是最低阶的 WGM 模，另一个是双简并的偶极模。

方形晶格悬空的平板结构光子晶体激光器示于图 20.3-44，晶格常数 $a=525$ nm，孔径为 $0.38a$。激光现象已经在具有不同晶格常数、不同孔径的方形晶格光子晶体中观察到。激光模式是 WGM 模还是双极模，可以根据模式照片、光谱位置和偏振特性分辨出来。

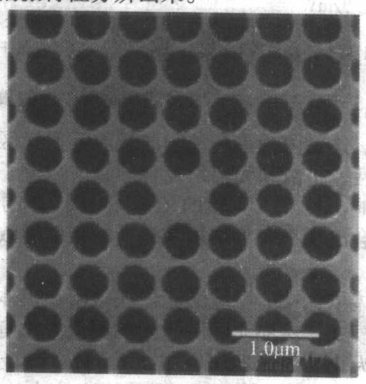
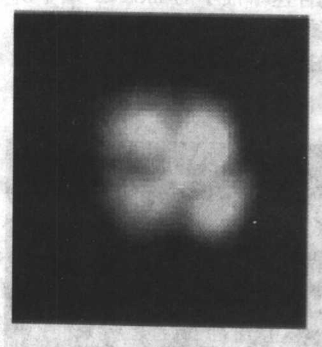


图 20.3-44 方形晶格光子晶体微腔

观察到的 WGM 激光模和双极模的激光图像如图 20.3-45 所示。这些模式照片是利用红外相机距光场有一定距离拍摄的，不是近场照片。实际上要分辨辐射模式，近场和远场的光场都应该测量分析。由图 20.3-45a 可见，WGM 模照片中很清楚地显示出四个圆瓣状，并且有个节状的中心，这表示 WGM 模的方位角模数为 2。在图 20.3-45b 的双极模的照片中，我们发现这是一维的干涉模式，另外一个方向正交的双极模也显现出来。模式分辨也可以利用偏振测量来判断，双极模近似于线偏振，而 WGM 模却几乎不依赖于偏振方向，在光谱仪狭缝前放置一个偏振片即可分辨出两种模式。这两个模的偏振都和模式照片和计算模式吻合。

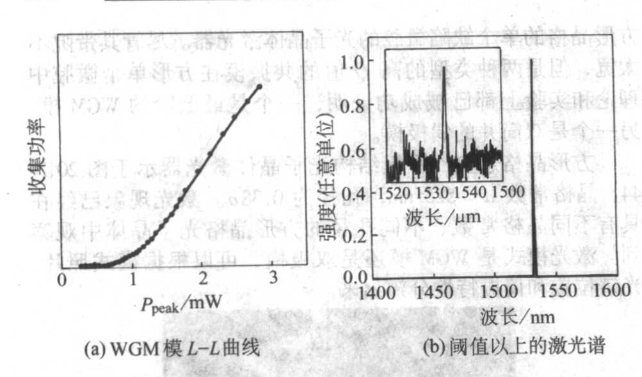

(a)WGM 模的场分布


(b) 双极模的场分布

图 20.3-45 方形光子晶体 WGM 模和双极模的模场分布

最低阈值的 WGM 模的 L-L 曲线示于图 20.3-46a 中。从 L-L 曲线上可见，泵浦阈值功率大约为 0.8 mW，这是已知的单个缺陷的方形晶格的微腔激光器最低阈值。典型的激光器阈值为 1~3 mW 且依赖于激射峰的位置。阈值以上的光谱示于图 20.3-46b 中。该最低激光阈值的激光波长位于有源材料增益谱的峰值附近。这个阈值略低于三角晶格的单个缺陷的微腔激光器。但是这个阈值受泵浦条件，如泵浦激光脉冲形状、光斑大小和泵浦激光波长等的影响。另外，若将泵浦光在平板中的吸收也考虑在内，实际阈值要比上述值低。

双极模激光的最低阈值大约为 1.0 mW，大约比 WGM 模高 20%。这表明 WGM 有较高的 Q 值。WGM 模的 Q 值可以比双极模的高 10 倍以上，而测量到的 WGM 模的阈值并没有



(a) WGM模 L-L曲线　　(b) 阈值以上的激光谱

图 20.3-46　WGM 模 L-L 曲线和阈值以上的激光谱

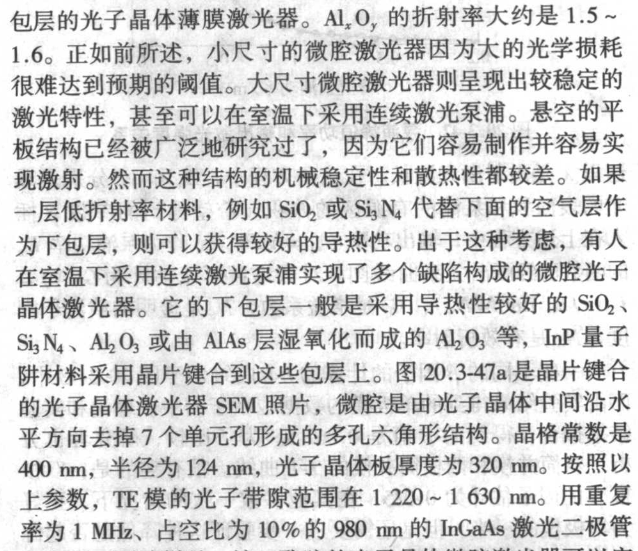
很大的降低。这是因为单个缺陷的微腔反射镜区的吸收、载流子的透明性，扩散和无辐射复合导致的载流子损耗等对阈值有很大影响。另外，实验的 Q 值将比计算的要小，因为实际加工时会出现不完善结构及孔壁的粗糙导致光子的损耗等因素。

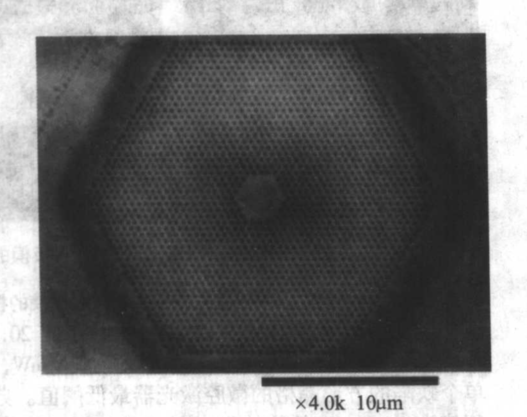
光子晶体单个缺陷微腔激光器获得了小模体积和相当高 Q 值的激光模式。然而实际测量到的阈值并没有预测的那么小。到目前为止的激光器研究中，人们估计由于吸收损耗，泵浦阀值为 0.1～0.2 mW，对应的注入电流大约是100 μA。这个阈值数值仍然比其他形式的微腔激光器如微盘状和小尺寸 VCSEL 激光器要高，它们的阈值只有 10 μA 左右。单个缺陷的光子晶体微腔激光器要达到或接近理论计算的 Q 值，首先要减小周期性的镜区的吸收。这需要较大的泵浦面积，光斑直径至少 > 3 μm，使得泵浦面积大于模面积一个量级。如果镜区的吸收可以忽略，而泵浦光主要在微腔区起作用，那么阈值 < 10 μA 就可以实现。量子阱相互作用技术可能是减小镜区吸收的有效办法之一。我们也需要提高干法刻蚀技术以减小光学损耗。刻蚀的表面粗糙度增加光学损耗，而高能量的刻蚀也会损坏有源材料。其次要设法减小严重的无辐射的载流子复合带来的载流子损耗。其中表面复合比 Auger 复合要严重得多。即使在表面复合速率很小的 InGaAsP 量子阱材料中，表面复合对降低阈值的影响度也要 > 50%。降低表面复合损耗的方法有通过钝化技术提高表面特性和发展其他表面复合低的材料等方法。

目前，降低光子晶体激光器的阈值的研究取得了很大进展。在 Marko 设计的光子晶体薄膜微腔激光器中，用 830 nm 的激光器泵浦，实现了阈值功率只有 214 μW 的室温激射，理论推算表明微腔的 Q 值大约为 10 000。最近他们又获得了阈值只有 110 μW 的激光器。

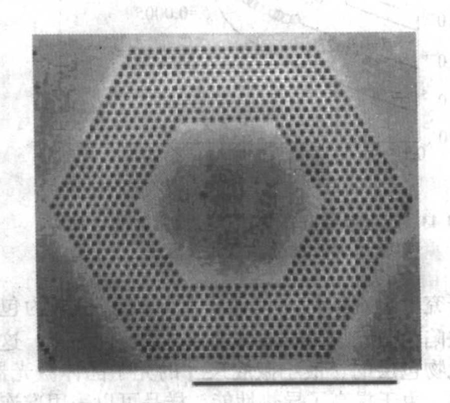
3.5.3　大腔光子晶体激光器

下面介绍具有较好导热性和机械稳定性的以 Al_xO_y 为下包层的光子晶体薄膜激光器。Al_xO_y 的折射率大约是 1.5～1.6。正如前所述，小尺寸的微腔激光器因为大的光学损耗很难达到预期的阈值。大尺寸微腔激光器则呈现出较稳定的激光特性，甚至可以在室温下采用连续激光泵浦。悬空的平板结构已经被广泛地研究过了，因为它们容易制作并容易实现激射。然而这种结构的机械稳定性和散热性都较差。如果一层低折射率材料，例如 SiO_2 或 Si_3N_4 代替下面的空气层作为下包层，则可以获得较好的导热性。出于这种考虑，有人在室温下采用连续激光泵浦实现了多个缺陷构成的微腔光子晶体激光器。它的下包层一般是采用导热性较好的 SiO_2、Si_3N_4、Al_2O_3 或由 AlAs 层湿氧化而成的 Al_2O_3 等，InP 量子阱材料采用晶片键合到这些包层上。图 20.3-47a 是晶片键合的光子晶体激光器 SEM 照片，微腔是由光子晶体中间沿水平方向去掉 7 个单元孔形成的多孔六角形结构。晶格常数是 400 nm，半径为 124 nm，光子晶体板厚度为 320 nm。按照以上参数，TE 模的光子带隙范围在 1 220～1 630 nm。用重复率为 1 MHz、占空比为 10% 的 980 nm 的 InGaAs 激光二极管在室温下泵浦样品。该 7 孔腔的光子晶体微腔激光器可以实现准连续输出，但还很难实现连续激光泵浦。采用连续激光泵浦实现的光子晶体激光器示于图 20.3-47b 中，晶格常数为 450 nm，孔径为 135 nm，微腔由沿着对角线方向去掉 21 个孔实现，沿着对角线方向腔的长度为 10 μm。该微腔激光器的阈值为 9.2 mW，激光波长为 1 604 nm，比光致发光的峰值波长1 550 nm长得多，如果激光波长和光致发光的峰值波长重叠较好，激光的阈值可以进一步降低。激光波长因为热效应发生了红移，红移率为 1.2 nm/mW。以上这两种激光器采用晶片键合和湿氧化技术实现，结构很牢固，可能会在光电子领域有相当的应用前景。





(a) 沿水平方向去掉 7 个孔



(b) 沿对角线方向去掉 21 个孔

图 20.3-47　大腔光子晶体激光器 SEM 照片

近年来，光子晶体微腔激光器的研究有很大进展，除了以上提到的几种微腔激光器外，人们研究了多种腔结构的激光器，这里再列举几个例子。

Kim 等人加工并测量了一谐振腔为六边形环状波导的二维光子晶体激光器（图 20.3-48），晶格常数 a = 570 nm，半径为 0.36a，发光物质是 InGaAsP 量子阱材料。对于直径为 8 μm的环形腔，得到的激光器的阈值为 3 mW，总的能量损失小于 260 cm^{-1}。K. Nozaki 等人研制成功了 12 重准晶光子晶体激光器（图 20.3-49），在光子晶体中心形成 WG 模，激射波长为 1.6 μm。

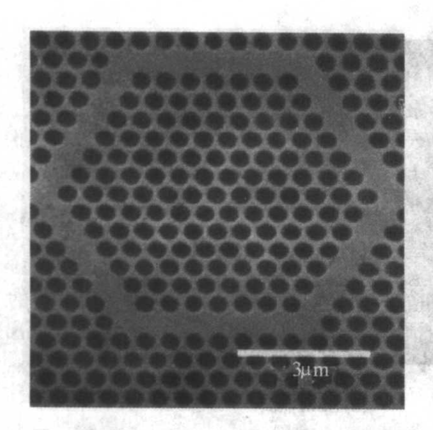


图 20.3-48　六角环形腔光子晶体激光器

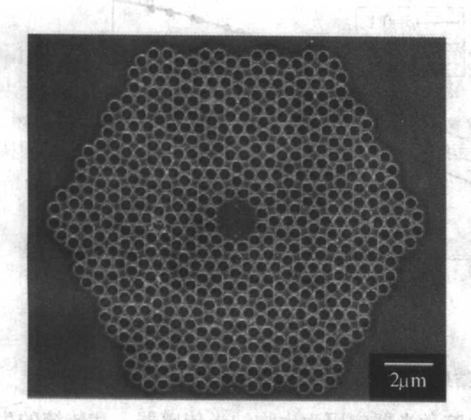
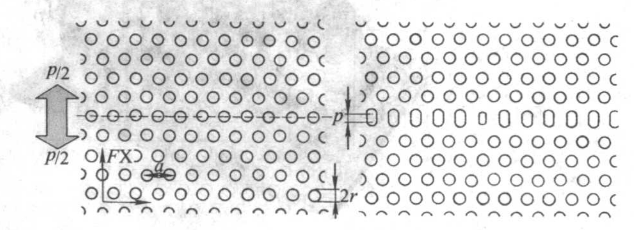


图 20.3-49　十二重准晶光子晶体微腔激光器

Loncar 等人研制了一系列另外一种基于三角形光子晶体微腔的激光器。这种微腔由一个半径比周围孔小的孔构成，然后将包含缺陷孔的那一行小孔沿 ΓX 方向拉宽距离为 p，如图 20.3-50 及图 20.2-21 所示。他们加工的样品晶格常数 a 为 435 nm，空气孔半径为 138 nm，厚度 d/a 为 0.759，p/a 值的范围为 0～0.25，用三维时域有限差分方法计算出能隙在 0.253～0.345a/λ 之间。实验所用的激励源为 10～30 ns 脉宽（周期为 1 μm）的半导体二极管激光器（波长为 830 nm），用 100 倍的物镜将光束聚焦成 3 μm 的光斑照射到样品表面上，用同一物镜收集由微腔出射光。他们首先测量了无光子晶体的 InGaAsP 材料的辐射，发现辐射波长为 1 300～1 650 nm，峰值在 1 550 nm，这个波长范围在所用的光子晶体的带隙内。接着他们测量了有上述光子晶体的六块样品的共振模，发现了两个主要的共振峰，并且它们强烈地依赖于 p 值。最后他们用纳秒脉冲激光器作为激励源测量了六块样品的激光特性，观察到了几个不同占空比不同缺陷半径的 p4 和 p5 结构的样品辐射的激光，在有些情况下还观察到了 p3 结构的激光，他们测量得到的阈值仅为 214 μW，同时测出了 p5 结构的 Q 值约为 2 000，这和理论值符合得很好。

3.5.4　电驱动单个缺陷微腔光子晶体激光器

光泵的极小模体积光子晶体激光器或电注入的光子晶体发光器件已经有很多报道。电驱动的大模体积、高输出功率的光子晶体带边激光器和量子级联激光器也十分引人注目。但是电驱动的、腔大小为波长量级单个缺陷单模激光器可能是走向实用的无阈值激光器的重要途径。这种激光器直到 2004 年才由韩国研究小组实现。



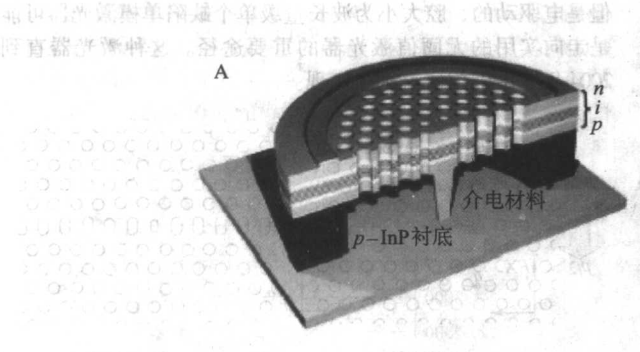
(a) 拉宽前　　(b) 拉宽后

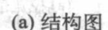
图 20.3-50　Loncar 光子晶体微腔的激光器

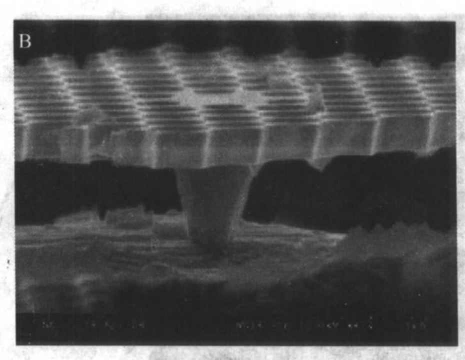
实现单个微腔电注入的光子晶体激光器的一个棘手问题是如何在亚微米量级的光子晶体共振腔面积上并制作电极。如果将光子晶体微腔以外其他区域下的包层都去掉，仅使中间不打孔的缺陷下面的小柱状包层留下，这将可以用来作为注入电流的电极。这样不会太多地降低微腔的 Q 值，而且这个中间小柱不但可以作为电极，也可以作为模式选择器，同时还可以有散热作用。

这种带有亚微米量级的中间半导体小柱的光子晶体激光器的主要结构及参数如图 20.3-51 所示。半导体平板波导的厚度为 282.5 nm，电流通过上电极注入后流过下面的小柱构成电流回路。材料由六对 InGaAsP 量子阱构成，设计的电致发光谱的峰值在 1.5 μm。材料中引入的 N-I-P 异质结结构，这有利于限制双分子复合效应导致的小电极柱上出现的正面混频（proximity）现象，以使得材料的增益谱与光学微腔模式有效地吻合。另外，单个缺陷的光子晶体微腔周围由五排周期相同而孔径逐渐增加的孔围绕，这有利于提高光子晶体中间微柱的定位和稳固性。光子晶体的研制方法与前述方法类似的。理论模拟是采用 3D FDTD 方法。

制作好的单个缺陷的光子晶体微腔在室温下采用电脉冲驱动，注入电流的脉宽为 6 ns，周期为 2.5 μs。出射光用 50x、数值孔径 0.42 的显微物镜收集送入光谱仪分析。观察到的单模的激光波长为 1 519.7 nm。激光模式采用红外相机拍摄，显示出中间最小的能量密度特性，这表示该模式是单极模。这种模的单极性也被 3D FDTD 模拟的光场分布证实。单极模的模体积只有 5.87×10^{-2} μm³。在阈值以上，通过测量非简并模的激光模式，发现光谱半宽度为 0.5 nm，测量到的 Q 值大于 2 500，和理论计算结果相当。理论计算中取中间微柱为 $0.64a$（SEM 照片估计是 $0.51a$），计算的 Q 值为约 3 480。该 Q 值随着微柱尺寸的增大而急剧降低，而如果进一步减小微柱尺寸，Q 值并没有太多增加。但是如此小的微柱带来了电阻和散热问题，因此在综合考虑光学和电学特性情况下，应该进一步对柱子尺寸优化。从图 20.3-52 可以判断出电流阈值约为 260 μA，与以往采用光泵的较好的光子晶体激光器结果相当。从图 20.3-52（b）的曲线上看到的阈值附近的开关式的拐点可以预测自发辐射因子 β 很大，利用速率方程和 L-L 曲线对 β 因子进行估算得到 $\beta=0.25$。此 β 因子比以往报道的半导体纳米激光器的都大，这可能归功于电注入的有效的载流子局域、很小的模体积以及模式的非简并特性。

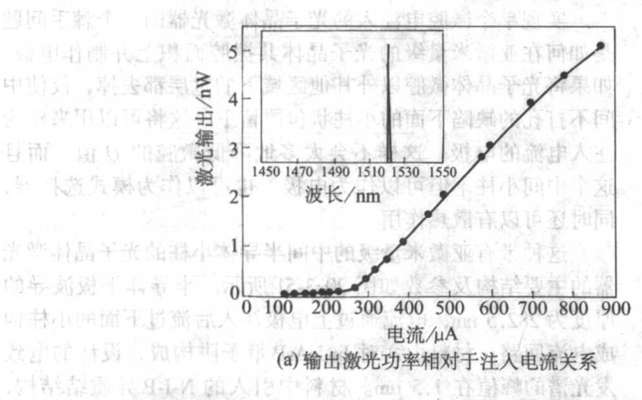



(a) 结构图

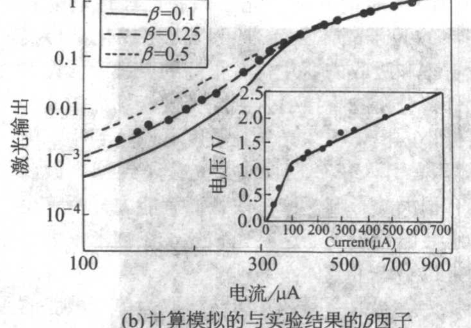


(b) SEM照片

图 20.3-51 带微柱支撑的 InGaAsP 光子晶体微腔激光器



(a) 输出激光功率相对于注入电流关系



(b) 计算模拟的与实验结果的β因子

图 20.3-52 测量和计算结果

4 光子晶体传感器

4.1 光子晶体传感器的研究状况

随着生命科学研究的不断发展。人们对生物体的研究也由器官、组织达到了细胞、亚细胞层次，微型化、动态、多参数、实时无损检测，已成为生物传感器的发展趋势。目前人们已研制出了尺寸在微米、纳米量级的生物传感器和生物图像传感器。这些传感器的共同特点是：体积小、分辨率高、响应时间短，所需样品量少以及对活细胞的损伤小，可进行微创甚至无创测量。此外，由于响应时间可以缩短到毫秒级，所以可用于测量细胞的瞬态、突发性变化（如细胞分裂、死亡等）。研究这方面的传感器将有重要的应用价值。

近年来，光子晶体激光器的研究取得了许多重大进展，人们已经研制出低阈值、高品质因子的微腔激光器。1999年，Painter 研制了激光波长为 1 509 nm 的 Q 值为 250 的光子晶体微腔激光器。Park 采用 980 nm 的激光二极管泵浦光子晶体结构薄膜，Q 值大约为 1 900，激射波长为 1 546 nm，阈值泵浦功率为 0.3 mW。在 Marko 设计的二维光子晶体微腔激光器中，用 830 nm 的激光器泵浦，实现了阈值功率只有 214 μW 的室温激射，理论推算表明微腔的 Q 值大约为 10 000。最近日本东京大学研究小组通过优化光子微腔的结构在实验上实现了 Q 值高达 45 000 的微腔。这些研究结果表明要实现高 Q 值、低阈值和小模体积的光子晶体结构的微腔激光器是可行的。这给光子晶体结构微腔激光器作为高灵敏度的生物纳米传感器提供了保障。

在微腔内植入微量的有机分子材料或生物分子材料引起的折射率的变化，能够通过微腔激光器的激射模式的变化反映出来。微腔 Q 值越高，测量灵敏度越高。将光子晶体结构的微腔激光器应用为生物纳米传感器，和传统的生物纳米传感器相比，具有体积小、分辨率高、灵敏度高的特性、可以感应极微量的生物样品等特点，美国学者预测可少到 10^{-17} L。另外，光子晶体微腔激光器采用短脉冲泵浦源时，其时间响应可达 ns 量级以上，比传统的纳米生物传感器要高三个数量级，因此用它可以更好地检测生物体中的微观结构和瞬态过程。美国加州理工学院在微腔激光器构成的传感器上检测出多种有机试剂，在 Q 值不太高的情况下，可实现 1 nm 的光谱偏移对应 0.005 折射率的变化。可以预计在设计合适的光子晶体结构和微腔结构情况下可以实现更高 Q 值的微腔激光器，并将其应用到生物体液的检测中。应用的主要目标是将光子晶体结构微腔激光器研制成生物纳米传感器，达到对微量生物样品的相关信息的检测。另外，还可以研究采用超快光谱技术研究脉冲式光子微腔激光器作为探测生物样品的瞬态过程的生物纳米传感器。

利用光子带隙结构制作纳米传感器在国际上也已经引起了众多研究者的注意。由于此类器件的商用价值比较高，因此在学术期刊中的报导不是特别多，但许多公司都开展了相关的技术研发，比如 Ion Optics 公司在 2004 年投入了 400 万美元进行二维光子晶体结构纳米气体传感器的研究，并且已经取得重大进展。该领域具有良好的发展前景，目前国际上的研究也处于刚刚起步的阶段。美国加州工学院和美国宇航局（NASA）联合在实验室成功研制出了基于光子晶体结构激光器的生物化学传感器。美国加州理工学院提出了片上实验室的设想。片上实验室是在芯片上综合了样品预处理、微射流、检测器和电子控制与处理的功能，它接收样品，直接给出检验结果。在片上实验室中，对非常微小的分析物进行检测的传感器是核心器件之一，并且由于片上实验室本身的特点，要求该器件结构简单，非常紧凑（纳米尺寸），检测

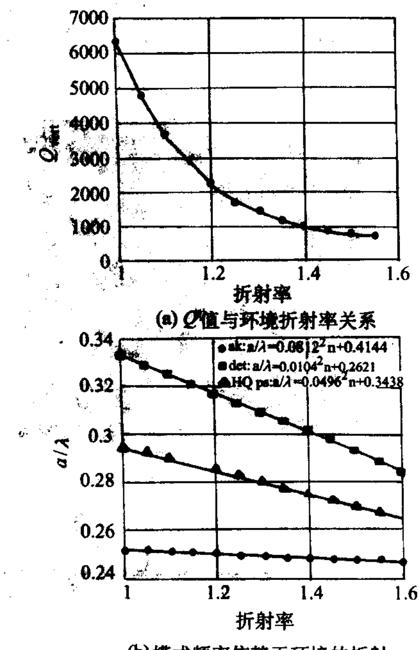


灵敏度高。研制一种具有极小尺寸的显微分光计用来对非常少量的试样进行光学分析是在微流体系统研究中的一个很重要的方向。"片上实验室"是一种高度集成化的微系统，在单个芯片上集成了大量的具有分析和处理等功能的器件。具有极小尺寸的光源和探测器是实现基于光技术"片上实验室"的前提，基于光子带隙微结构的纳米传感器技术由于器件尺寸小，效率高，为"片上实验室"的实现提供了可能。

4.2 光子晶体激光器作为微量试剂的传感器

小型化的合适的光源和探测器是保证实现紧凑结构和实用化的片上实验室器件的关键，其中很多的分析单元都可以单一封装结合。其中一个理想选择是平板结构的光子晶体薄膜，它可以作为将各种很小的有效的光学单元集成的平台。高 Q 值、模体积远小于立方波长，可以获得极小激光光源基于光子晶体和很高场能量密度的光学微腔已经成功实现了。这种平板波导的光子晶体激光器可以优化成化学传感器，对周围的折射率和吸收的变化具有很高的灵敏度。设计的多孔的微腔允许将分析物直接引入到高密度光场的激光腔中，因为激光器极小的模体积，光学灵敏度可以达到小于阿升（atoliter）的体积。引入一个吸收或荧光分子到这个微腔内会对光学信号有很大的影响。这将使我们有能力分析单个的有机分子和自组装的量子点，这给光和分子在纳米量级上的强烈相互作用提供了一个载体。

作为化学生物传感器的微腔的几何结构取为单个微腔的三角晶格的平板光子晶体。通过引入较小的孔作为光学微腔以外，还可以通过将微腔所在的一排孔的部分边缘位置移动来破坏微腔的对称性。对于 InGaAsP 薄膜，低阈值的室温下的光子晶体激光器已经实现。通过计算发现光学微腔模式能量主要局域在微腔孔内。为了提高在此孔内光和待分析物的相互作用，希望微腔的孔径较大些。然而，增加孔径将会降低量子阱辐射谱的增益从而升高激光器的阈值。研究者利用三维的 FDTD 方法专门研究过这个问题。折射率为 3.4 的光子晶体平板的厚度 $d=0.75a$，其中 a 是光子晶体晶格常数，孔半径为 $r=0.3a$。单个的部分边缘移位的施主支持双简并模（线偏振的双偶极模），Q 值大约为几百。然而，如将其中一排的孔沿着一个方向拉伸，造成其孔的部分边缘移位（p），则这两个模将相互作用，它们之间的简并会被解除，每一个模的 Q 值也会有较大的增大，可以增大到 6 000。当将腔中填上试剂后再确定微腔的 Q 值很重要。由图 20.3-53a 可以看到最大 Q 值出现在环境的折射 $n=1$ 时，Q 值会随着微腔周围的折射率增加而逐渐下降。当微腔的半径减小且移位增加时，微腔的光学模式和量子阱光谱有很好的重叠，激光的阈值也会随之降低。但是，在光谱应用过程中，微腔的半径要足够大以使得光学微腔光场和试剂充分作用。因此，选择微腔半径 $r_{def}=0.15a$，而拉伸度 $p=0.25a$ 作为前面设计的微腔激光传感器的折衷办法。同时，模式频率，以及光子晶体的带边线性依赖于分析物的折射率（见图 20.3-53b）。从这种共振频率相对于分析物的折射率的线性拟合的关系，可以估算出该微腔传感器的灵敏度，预计波长移动可以表达为：$\Delta\lambda \approx 266\Delta n$，$\Delta n$ 是折射率变化。该传感器最简单的使用方法是将其浸没到另外一种待测折射率的材料中，通过测量其激光谱的偏移来检测折射率大小。在这种方法中，该传感器的灵敏度依赖于可以光学检测到的最小折射率变化。这和共振微腔的共振峰的半宽度有关，也即决定于微腔的品质因子 Q 值。如果假定微腔埋在典型的聚合中（$n=1.4$），发现光谱移动为 $\Delta\lambda=1.55$ nm，对应的折射率改变为 $\Delta n=0.0056$。另一方面，高 Q 值微腔将会极大地压窄增益材料的辐射光谱，即使在中等大小的 Q 值下，也可以获得较高的灵敏度，比如可以检测到折射率的变化为 $\Delta n<0.001$。



(a) Q值与环境折射率关系

(b)模式频率依赖于环境的折射

图 20.3-53 光子晶体微腔参数与环境折射率关系

为了证明这一点，首先要研制出 InGaAsP 量子阱结构的光子晶体激光器。光学增益介质是四对 9 nm 厚的应变性的量子阱，置于 330 nm 厚的 InGaAsP 平板的中间。量子阱的发光范围在 1 300 nm 到 1 600 nm 范围，峰值波长为 1 550 nm，做成悬空结构的二维光子晶体平板波导薄膜。辐射波长可以通过调节微腔的晶格常数和微腔的半径进行。这个结构采用微区光致发光谱方法进行检测，在室温下采用波长为 830 nm、脉宽为 30 ns、周期为 3 μs 的泵浦源。为了测试微腔周围环境的折射率对激光光谱的影响，将光子晶体激光器浸没到异丙醇和酒精中。测量发现当浸没在异丙醇（IPA）中时相对于空气中，其波长移动了 67 nm，这种红移来源于折射率由 1.0 到 1.377 的改变，基本符合 1 nm 光谱的移动对应 0.005 6 的折射率的变化。如果 IPA 代替为甲醇（$n=1.328$），激光波长相对于 IPA 兰移了 9 nm，而理论预测移动是 13 nm。这种差别可能归因于理论模型与实际实验结构的差别。Loncar 等也研究了由于制版过程中晶格参数的偏差和一排孔移位的偏差对共振激光波长的影响。当晶格常数由 $a=446$ nm 变化到 $a=460$ nm 时，微腔的共振波长红移了 80 nm。这种制版过程对辐射波长的调节可以用来调节微腔的共振峰与 InGaAsP 量子阱的增益谱的吻合，在实际的实验中，研究者发现当微腔激光器浸没到试剂中后，激光的阈值有所降低，这可能是源于浸没后微腔的共振光谱与量子阱的增益谱的峰值更接近。但是，浸没的微腔的微分量子效率相对较低，这可能正是因为浸没后的激光器的 Q 值低一些的原因。

为了研究在一块芯片上集成多个波长的微腔激光传感器的可能性，研究者还探索了在一块光子晶体平板上研制多个尺寸不同的光子晶体微腔。这种紧凑的器件既可以作为紧凑的多波长的光源，也可以同时在一块芯片上进行多种样品的检测。单个微腔中的试剂检测激光光谱信号分析，而很多试剂的特性可以通过收集多个波长的激光器阵列的光学信息分析出来。在图 20.3-54 中，显示了在同一平板光子晶体上制

作了三个微腔的光子晶体激光器及相应光谱，光子晶体的晶格常数为 $a=446$ nm，半径 $r=134$ nm。三个微腔的半径分别是 $r_{small}=74$ nm，$r_{mid}=85$ nm，$r_{big}=97$ nm，微腔之间的距离为10个晶格左右。为了测量这些激光，每个微腔分别进行泵浦，每个微腔的光谱都可以测量出来。可以通过这些微腔将光谱从1 420 nm（对应于 r_{big}）调节到1 550 nm（对应于 r_{small}）。

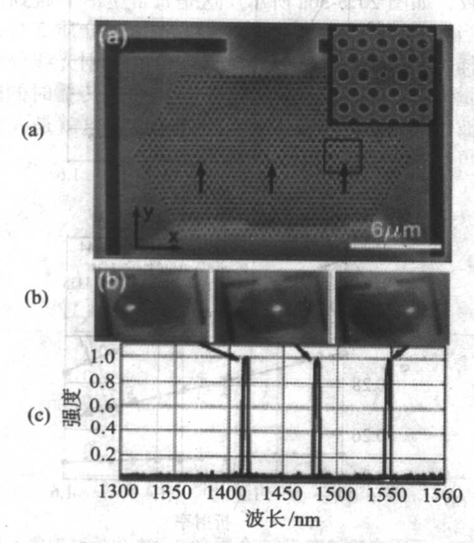


图 20.3-54 光子晶体激光器阵列作为集成化的纳米传感器

（a）小范围；（b）大范围；（c）激光光谱

可以看到，具有高 Q 值的和很小模体积的光子晶体微腔有望研制成集成化的光谱分析系统。待测物的折射率信息可以通过微腔内填上待测物后激光模波长的偏移来判断。激光器的 Q 值越高，则该传感器的灵敏度就越高。而且该微腔可以检测极微量的如 10^{-15} 升的样品，该器件可以做成很多个光子晶体激光器集成化的阵列，可以同时测量很多种试剂。这种光子晶体微腔传感器可以在小微腔内填充生物试剂从而做成生物医学传感器。

5 作为负折射材料的应用

5.1 负折射介质的历史和现状

近年来，以负折射介质（negative refractive-index materials）为代表的新型人工电磁介质（meta-materials）引起了人们越来越广泛的关注。负折射介质指的是介电常数和磁导率同时为负的介质，这个概念最初是由前苏联物理学家 Veselago 提出的。他指出，当介质的折射率小于零时，光在常规材料（正折射率介质）和负折射介质的界面表现出来的特性与在两种常规介质之间的界面所表现出来的特性完全不同，即发生负折射（折射光线与入射光线在界面法线的同侧）。负折射介质改变了光波传播的传统图像。在负折射介质中，光波传播的方向（即波矢方向），正好与能量传播的方向相反，同时电场、磁场与波矢满足左手规则（不同于传统介质中的右手规则），因此负折射介质也被称为“左手介质”（left-handed materials）。这种改变引起了一些非常引人注目的现象，例如反常多普勒频移、Cherenkov 辐射的逆转等。

由于自然界中尚未找到负折射介质，Veselago 的工作在很长的一段时间里并没有引起人们的重视。英国的 Pendry 在1996年的理论文章 中介绍了一种开路谐振金属环构成的三维周期结构，其等效介电特征类似于等离子体（众所周知，等离子体的介电常数可以为负）。但由于等离子体的磁导率大于零，因此负介电常数使得等离子体对电磁波有强烈的屏蔽作用），等效的等离子体频率在 GHz 水平，即该系统在 RF 波段的等效介电常数为负。更重要的是，该结构可看作一种谐振回路周期结构。理论分析表明，当电磁波的频率略低于谐振频率时，该系统的等效磁导率也可为负。2000年，美国加州大学的 Smith 教授等人根据 Pendry 的理论文章，在实验上制成了第一个在 RF 波段介电常数和磁导率都为负的人工材料。一年后，他们用这种负折射材料做成棱镜，从实验上证明了这种材料的折射率也为负。这两个工作分别发表在2000年的 Physics Review Letters 和2001年的 Science 上，使人们对负折射介质的态度发生了根本的改变。现在，在世界范围内越来越多的科学家把研究目标转向了负折射介质材料的研究。2002年 Eleftheriades 提出了基于电感电容（LC）网络结构实现负折射介质的新方案。随后，LC 网络的负折射效应与次波长成像在实验上得到了验证，2004年 Science（VOL 303，12 MARCH，2004）对此专门发表了评论：“如果频率能够做到 MRI 的工作频率（20 MHz），病人在1 m 以外的区域仍然可以得到超级分辨率的医学成像，这将给现有仪器带来一个重大的突破”。自2000年起，由于负折射介质所具有的多种奇妙特性（如负折射效应、倏逝波放大等）、基本的物理理论问题以及新颖的应用前景，负折射介质已成为电磁波和光电子学等方面国际会议的热点主题之一，包括我国在内的许多国家的政府、研究所和工业界均已看到了以负折射介质为代表的新型人工电磁介质领域的巨大潜力，高度重视人工电磁介质的研究开发，投入了许多研究经费。以负折射介质为代表的新型人工电磁介质成为当前非常前沿和热门的研究领域之一。最近，这一领域的研究被美国《Science》杂志（2003年12月18号）评为2003年的十大科技突破之一。

利用负折射介质，人们可以突破传统成像的“衍射极限”，对微细结构“完美成像”，可极大地提高成像分辨率，如应用在核磁共振成像（MRI）领域，可将辐射集中在病人的患部进行成像，减少电磁波对病人的整体辐射。如果使产生负折射的电磁波频段从微波段扩展到光波段，必然会出现更多的新的光学效应及革命性的应用（如光存储、超大规模集成电路中的光刻技术）。另外，具有负折射现象的特殊周期介质结构在新一代的谐振腔、纳米集成光路、发光增强探测等方面有很好的应用。负折射的 LC 网络应用于耦合器、谐振器、天线和波导等方面，可以极大地改善这些器件的性能。这些为人类提供了一种控制光和电磁波运动行为（如次波长聚焦）的全新手段。随着信息技术的高速发展，新型人工电磁介质将对我国当前的信息、国防、经济、医学等领域产生愈来愈广泛而深入的影响。

5.2 负折射介质的基本物理特征

电磁波在负折射介质中的传播现象和规律与其在普通正折射介质中的差别很大。电磁波在介质中的传播行为是由其介电常数 ε 和磁导率 μ 决定。一束平面波在各向同性均匀介质中传播时，假设其波矢为 k，频率为 ω，则由 Maxwell 方程组

$$\nabla\times E=-\frac{\partial B}{\partial t} \tag{20.3-6a}$$

$$\nabla\times H=\frac{\partial D}{\partial t} \tag{20.3-6b}$$

$$B=\mu_0\mu H \tag{20.3-6c}$$

$$D=\varepsilon_0\varepsilon E \tag{20.3-6c}$$

可以得到电磁场矢量 E、H 和波矢 k 之间的关系

$$k\times E=\frac{\omega}{c}\mu H \tag{20.3-7a}$$

$$k\times H=-\frac{\omega}{c}\varepsilon E \tag{20.3-7b}$$



这里 c 是真空中光速。可以看出，平面波满足色散关系

$$k^2=(\omega/c)^2n^2 \tag{20.3-8}$$

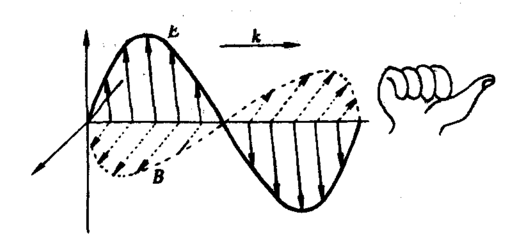
式中，n 代表折射率。如果不考虑任何能量的损耗，在正常的介质中，ε、μ、n 均为正实数，

$$n=(\varepsilon\mu)^{1/2} \tag{20.3-9}$$

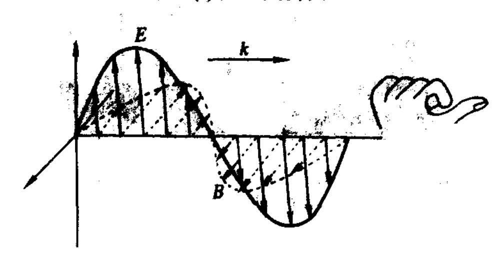
若 ε 和 μ 同时变为负实数，则

$$n=-(\varepsilon\mu)^{1/2} \tag{20.3-10}$$

这是负折射率。另外，在正常的介质中，k、E 和 H 遵守右手定则。而在负折射介质中，它们将遵守左手定则，也就是说 k 将指向 $[-(E\times H)]$ 的方向，如图 20.3-55 所示。这时电磁波在负折射介质中的传播会发生一系列有趣的现象。



(a)在正常材料中



(b)在负折射介质材料中

图 20.3-55 平面电磁波传播的示意图

首先来看电磁波能量的传播，即群速度的方向。这个方向由 Poynting 矢量决定

$$S=E\times H \tag{20.3-11}$$

在正常材料中，k 和 S 总是同方向，即相速和群速方向是一致的。但在负折射介质材料中，这两个方向却正好相反。在正常材料中，波源和观察者如果发生相对移动，会出现 Doppler 效应。两者相向而行，观察者接收到的频率会升高；反之会降低。类比声波在空气中的传播，一列火车迎面开来的时候会听到笛声逐渐变尖，而远离而去的时候音调就会逐渐降低。但在负群速度材料中正好相反，因为能量传播的方向和相位传播的方向正好相反，所以如果二者相向而行，观察者接收到的频率会降低；反之则会升高，从而出现逆 Doppler 频移。

在负折射介质材料中，相速与群速方向正好相反的另一个推论就是反常 Cerenkov 辐射。电动力学告诉我们，在真空中，匀速运动的带电粒子不会辐射电磁波。而当带电粒子在介质中匀速运动时，会在其周围引起诱导电流，从而在其路径上形成一系列次波源，分别发出次波。当粒子速度超过介质中光速时，这些次波互相干涉，从而辐射出电磁场，称为 Cerenkov 辐射。正常材料中，干涉后形成的波前，即等相面是一个锥面，电磁波能量沿此锥面的法线方向辐射出去，是向前辐射的，形成一个向后的锥角，即能量辐射的方向与粒子运动方向夹角，夹角 θ 满足关系

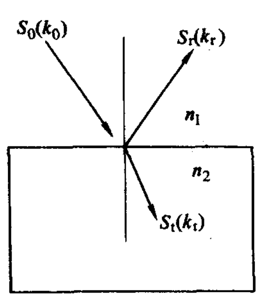
$$\cos\theta=c\ (nv) \tag{20.3-12}$$

式中，v 是粒子运动的速度，而在负群速度介质中，能量的传播方向与相速相反，因而辐射将背向粒子的运动方向发出，辐射方向形成一个向前的锥角，这就是反常 Cerenkov 辐射。

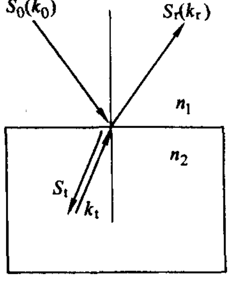
上面这些都是平面电磁波在负折射介质材料中传播时会发生的奇妙现象，当电磁波经过正常材料与负折射介质材料界面的时候，也将会有令人吃惊的事情发生，电磁波从介质1射向介质2，在界面处要满足传统的折射定律

$$n_1\sin\theta_1=n_2\sin\theta_2 \tag{20.3-13}$$

当介质1和介质2的折射率均为正值时，人射光线和折射光线分居分界面法向量的两侧，并且光线的能流 S 方向和波矢 k 一致，如图 20.3-56a 所示。这是日常生活中碰到的折射现象。当电磁波从正折射介质1射向负折射介质2时，情况很不一样。这时折射角为负，人射光线和折射光线分居分界面法向量的同侧。光线在负折射介质2里面传播时的能流 S 方向和波矢 k 反平行，如图 20.3-56b 所示。这就是人们常常提到的负折射的来由。



(a)在正常材料中



(b)在负折射介质材料中

图 20.3-56 平面电磁波在空气-介质交界面发生折射现象的示意图
k_0—入射波对应的波矢；k_t—折射波对应的波矢；
k_r—反射波对应的波矢；S_0—入射波电磁波能流矢量；
S_t—折射波电磁波能流矢量；S_r—反射波电磁波能流矢量

负折射介质材料的一个最激动人心的特性是它能够放大消逝波分量。从而一个简单的平板就可以充当完美的透镜，这和普通的凸透镜成像有很大的不同。其物理原理可简单地描述如下。考虑一个点光源置于负折射介质平板透镜跟前，选 z 为光轴，将它发出的电磁波沿 $x-y$ 平面做二维傅里叶展开

$$E(r,t)=\sum_{k_x,k_y}E(k_x,k_y)\exp[i(k_xx+k_yy)+ik_zz-i\omega t] \tag{20.3-14a}$$

其中轴向传播波矢分量

$$k_z=[(\omega/c)^2-k_x^2-k_y^2]^{1/2},\text{当}(\omega/c)^2-k_x^2-k_y^2\geqslant 0 \tag{20.3-14b}$$

$$k_z=i[k_x^2+k_y^2-(\omega/c)^2]^{1/2},\text{当}(\omega/c)^2-k_x^2-k_y^2<0 \tag{20.3-14c}$$

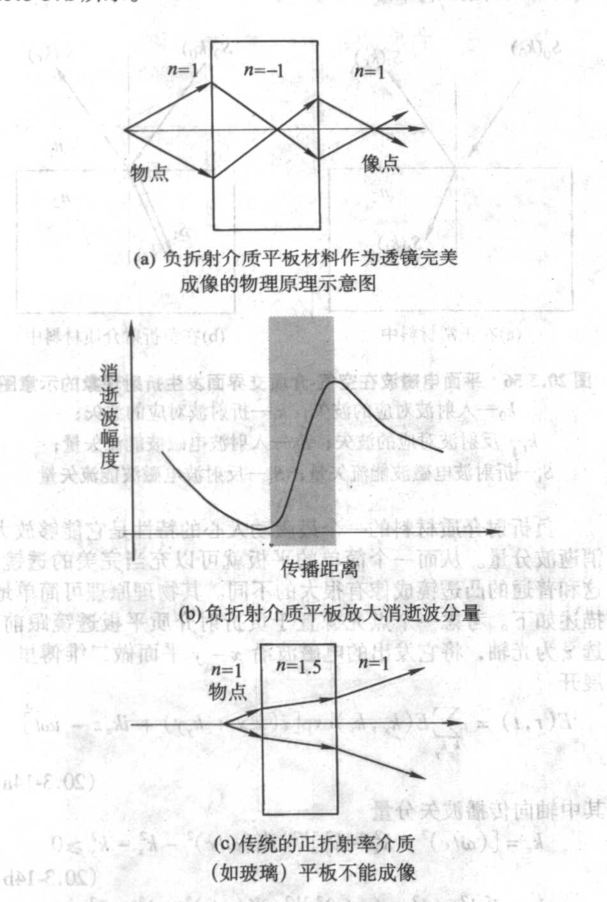
可以看出，点光源辐射出的电磁波包含两种成分：第一种为传播模，可以传播到远场区域；第二种为消逝波，随将距离的增加而指数衰减，无法传播到远场区域，只能局域在物点附近。传统的光学透镜的焦平面位于物点光源的远场区域，只能接收到传播模信号，而不能够探测到消逝波信息，因此成像的分辨率总有一个可以和波长相比拟的极限，称为衍射分辨率极限。而负折射介质材料透镜将不会丢失这些信息，会将所有能量，包括消逝波成分在内，完全复制到像点。这正是因为在 ε 和 μ 全为负值的时候，能流方向和波矢方向总是相反的，因而在这种介质内有

$$k_z=-[(\omega/c)^2-k_x^2-k_y^2]^{1/2},\text{当}(\omega/c)^2-k_x^2-k_y^2\geqslant 0 \tag{20.3-15a}$$

$$k_z=-i[k_x^2+k_y^2-(\omega/c)^2]^{1/2},\text{当}(\omega/c)^2-k_x^2-k_y^2<0 \tag{20.3-15b}$$

可以看出，透镜可以补偿传播模分量的相位，放大消逝波的

振幅。因此点光源辐射出的电磁波的所有分量的相位和振幅都得到了还原，这样它们传播到像平面时不会损失任何信息，能量百分之百透过。正因为这一点，这种透镜被称"完美透镜"。负折射介质平板材料作为透镜成像的各种物理过程可以从图 20.3-57 形象地理解。图 20.3-57a 中介质的折射率 $n=-1$，点光源发出的球面光波经过负折射介质平板的第一个界面，因负折射（折射角 = 入射角）而会聚成一个点，经过负折射介质平板的第二个界面后因再次负折射（折射角 = 入射角）会聚成一个像点。这个过程对物点光源辐射场的低频传播波分量和高频倏逝波分量均适用。负折射介质平板能够放大消逝波分量，从而这些高频信息能够在像平面上得到还原，所成的像的分辨率可远超过衍射极限，如图 20.3-57b 所示。



(a) 负折射介质平板材料作为透镜完美成像的物理原理示意图

(b) 负折射介质平板放大消逝波分量

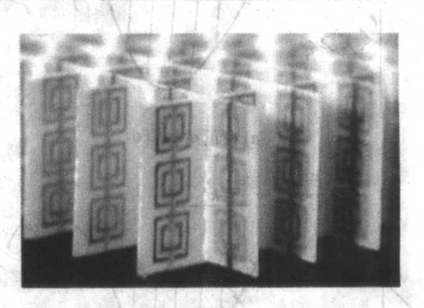
(c) 传统的正折射率介质（如玻璃）平板不能成像

图 20.3-57 负折射效应示意图

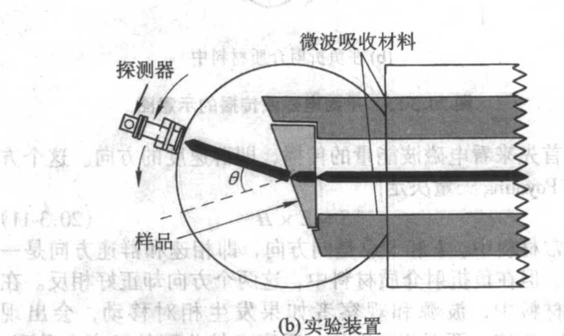
5.3 光子晶体作为人工负折射介质

自然界虽然没有天然的负折射介质材料（$\varepsilon<0$ 和 $\mu<0$），但是存在 $\varepsilon<0$ 和 $\mu>0$ 的物质，典型的材料就是等离子体，包括气体等离子体和金属内自由电子的等离子体激元。英国帝国理工学院的 Pendry 教授在理论上仔细地研究了导线阵列和有缺口的环形共振器（split ring resonators，简称 SRRs）阵列的电磁性质，发现前者的主要功能是为了在一段有限长的金属导线内产生等离子体激元，得到负的介电常数。而对于有缺口的环形共振器，当有垂直于环面的磁场振动时，环内产生振荡电流和电荷，从而产生的有效磁导率在低频下将是负值。

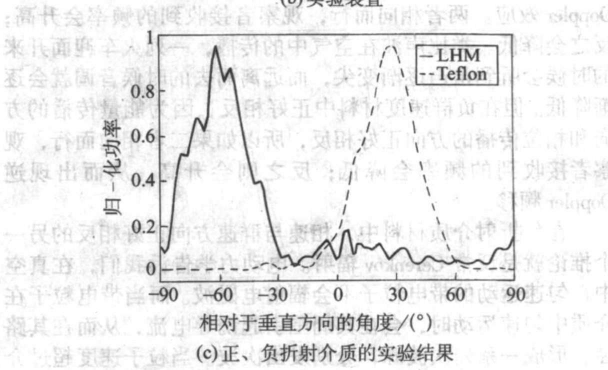
紧接着，美国加州大学圣迭戈分校物理系的 Smith 等又走出了关键一步，他们把上述着两种结构做在一起，并在微波实验中首次实现了在同一块材料里 $\varepsilon<0$ 和 $\mu<0$。进一步地，他们在 0.25 mm 厚的纤维玻璃板正反面分别用模板刻蚀的技术镀上了铜制的环形共振器和直导线，再做成阵列，如图 20.3-58a 所示，单胞大小为 5 mm。根据理论预言，这种人工介质的等效介电常数和磁导率均为负，且等效折射率也为负。然后他们把这样的材料切成直角梯形棱镜的形状，夹在两块铝制圆盘之间，其中一块的中心有轴，一个 X－波段的微波波导作为探测器可以绕这个轴转动，相距 1.2 cm 的两块铝板（与两个圆盘的距离一样）和相距 9.3 cm 的两块吸波材料共同引导下，微波垂直射在棱镜背面，电场偏振方向平行于金属线，如图 20.3-58b 所示。图中黑色粗箭头示意地表示正常材料折射的方向。实验测量了探测器接收到的能量和角度 θ 的关系，结果如图 20.3-58c 所示。实线和虚线分别代表负折射介质材料（LHM）和同样形状的聚四氟乙烯（Teflon）。聚四氟乙烯测量值如预计的那样，折射率为 1.4，而负折射介质材料折射率的测量值确实是负值，$n=-2.7$。这样他们就首次在实验中观察到了负折射现象。



(a) 由开路谐振金属环构成的三维周期结构负折射介质示意图



(b) 实验装置



(c) 正、负折射介质的实验结果

图 20.3-58 负折射效应实验

随后不久，美国 Boeing Phantom Works 小组的 C.G. Parazzoli 等人重复了 Smith 等人的实验，但做了两个主要的改进：一是不再由波导将微波导引到样品背面，而是在远处用透镜将微波聚焦到样品表面，样品处于一个完全开放的空间中；二是样品和探测器之间的距离可调，在距离样品不同的地方采集数据。同时他们还对这个系统进行了模拟计算。与同样形状的聚四氟乙烯样品相对照，实验数据和模拟计算非



常吻合，都显著而清晰地展示了负折射现象。同时，美国MIT的Houck等人还是用图20.3-58中的样品作为人造的负折射介质材料，在一个平板波导中进行实验。他们对于正常材料和负折射介质材料都使用了倾角不同的两块样品，使得可以在不同入射角下测量出射波的分布。实验结果显示，不同入射角下测量到的负折射率是一致的，完全符合折射定律。

上面提到的这些实验所用的样品都离不开金属线和金属环，要利用其中自由电子气的振荡。此外，随着人工光子晶体结构研究的发展，有人提出了不借助金属，完全用电介质材料组成的光子晶体来实现负折射介质材料。通过对材料折射率的空间分布进行周期性调制，改变其色散关系 $\omega(k)$，形成类似于电子在晶体中那样的能带结构。可以经过特殊设计，使得在某些波段，群速度$v_g=\nabla_k\omega(k)$和相速度方向相反，具有负折射介质材料的特点。而且随着现代微加工技术的发展，这类人造光子晶体结构的负折射介质材料更有可能进入到可见光范围。由于这个原因，人们对各种光子晶体结构中可能存在的负折射效应激发了极大的研究兴趣。当前的研究工作主要集中在下面几个方面。①理论上设计具有优良的负折射效应和超透镜效应的二维和三维光子晶体结构。②实验上实现所设计的二维和三维负折射光子晶体结构，并不断向可见光和红外波段推进。③探索光子晶体产生负折射效应和超透镜效应的物理机制，从而指导理论和实验研究工作。④挖掘和开发负折射光子晶体的在各个方面的应用前景。

2002年，MIT的Joannopoulos教授和英国的Pendry教授合作，研究发现在一些简单的二维光子晶体中，虽然介电常数和折射率都为正值，但由于晶体中存在的Bragg散射效应，光子晶体对入射光的集体散射效果也能够出现类同于负折射介质的负折射效应和超透镜效应。

图20.3-59所示为一个简单的由电介质圆柱在空气中依正方晶格排列而构成二维光子晶体的能带图。二维光子晶体由电介质圆柱在空气中依正方晶格排列而构成。介质圆柱的半径为，$r=0.3a$，$\varepsilon=14$。这里只考虑TM偏振模式的能带结构。虚线表示所在频率处 $\omega=0.192\ (2\pi c/a)$ 光子晶体将发生负折射效应和超透镜效应。图20.3-60为此二维光子晶体的第一条光子能带的等位面图。从等位面图人们可以确定出被外界入射光激发的光子晶体Bloch本征态的群速度$v_g=\nabla_k\omega(k)$的方向，从而发现光线是如何光子晶体内部偏折的。群速度平行于等位面的法向量方向，且指向频率增加的方向，图中的箭头表示在频率为 $\omega=0.192\ (2\pi c/a)$ 处，光子晶体表现出全角度的负折射效应。他们还对此光子晶体平板结构对点光源的成像进行了深入的探讨，发现存在着超透镜效应。后来他们进一步对超透镜效应的物理机制做了分析，发现表面态的共振耦合能够放大消逝波成分，因此得以实现负折射介质的超透镜效应。

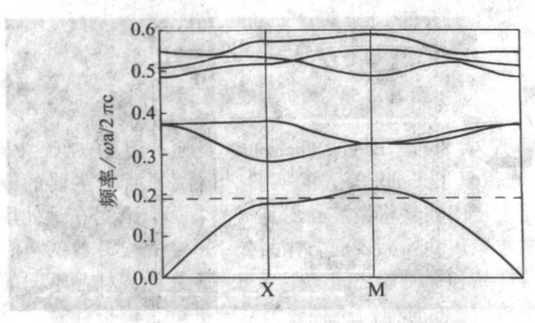


图 20.3-59　二维光子晶体的能带图

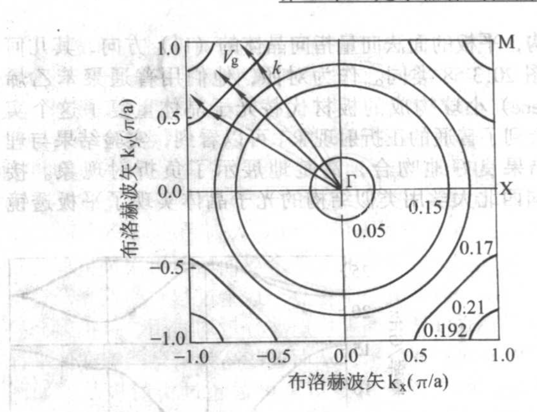


图 20.3-60　二维光子晶体的第一条光子能带的等位面图

中国科学院物理研究所的李志远等人利用多重散射方法对这种结构做了系统性的理论研究，发现确实存在着超透镜效应，如图20.3-61所示。光子晶体平板的面法向量指向晶体的（11）方向，点光源的辐射频率为处$\omega=0.192(2\pi c/a)$。可以看出光子晶体表现出优秀的超透镜效应。不过，此透镜只对放置在其近场范围内的点光源成高质量的像，而且，不论怎样改变物距和透镜的厚度、像点总是位于透镜的近场范围内。但是研究也发现，无论怎样改变这种光子晶体平板透镜的几何和物理参数，比如平板的厚度、点光源的物距等等，透镜对点光源的成像严格地局限于平板的近场表面区域。而且，另外的物理效应，如自准直效应和近场散射效应，都可能在光子晶体负折射介质平板成像中起作用，在某些情况下甚至可以超过负折射效应。为了改变这种局限性，改善负折射光子晶体平板透镜的成像，人们转向其他的光子晶体结构。X. Wang等发现，三角晶格的二维光子晶体平板在第二光子能带也会出现负折射效应和超透镜效应，并且像点可以超出透镜表面的近场区域之外。北京师范大学的张向东发现，当二维光子晶体由金属圆柱体组成时，也可以实现这个目的。并且，物距、像距，以及平板透镜厚度之间满足传统的透镜成像规律。

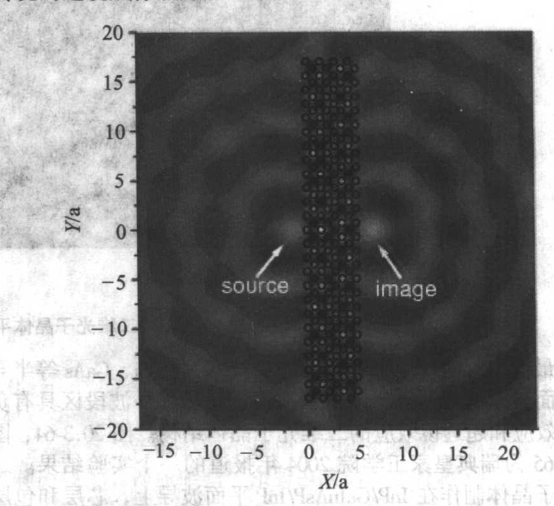
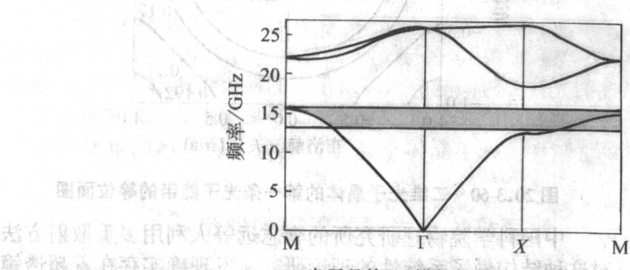


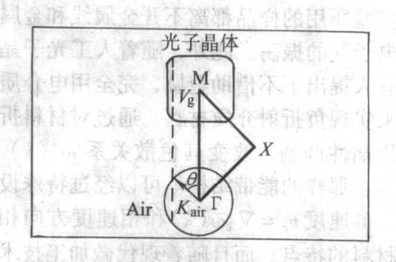
图 20.3-61　点光源辐射的电磁波被二维光子晶体平板聚焦和成像时的电磁场分布图

人们在开展理论研究的同时，也从实验上着手验证理论预言，实现光子晶体的负折射效应和超透镜效应。并逐渐从微波波段向可见光和红外波段推进。2003年，土耳其Bilkent大学物理系的E. Ozbay小组和美国能源部Ames国家实验室的C.M. Soukoulis小组合作，在实验中用白宝石短棒构成的正方点阵结构实现了二维光子晶体的负折射现象，如图20.3-62所示。光子晶体为白宝石（Al_2O_3）短棒构成的正方

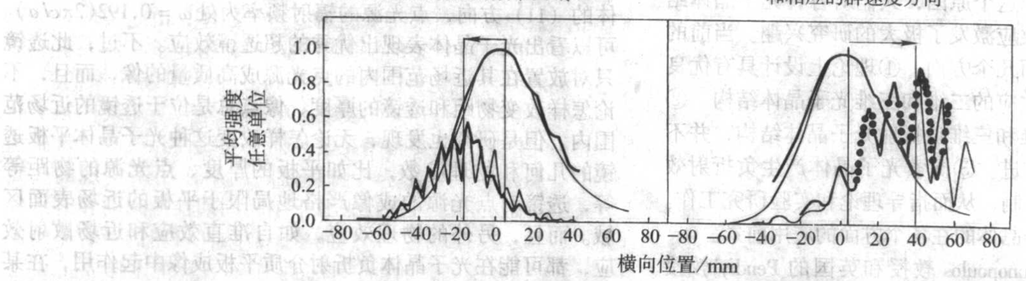
点阵结构，平板的面法向量指向晶体的（11）方向，其几何结构和图 20.3-58 类同。作为对照，他们用普通聚苯乙烯（polystyrene）小球构成的板材代替光子晶体重复了这个实验，只看到了普通的正折射现象。可以看到，实验结果与理论计算结果良好地吻合，清楚地展示了负折射现象。接着，美国西北大学用类似结构的光子晶体实现了平板透镜的成像。光子晶体为白宝石（Al_2O_3）短棒构成的正方点阵结构，在 9.3 GHz 时平板对点光源成像。他们为了验证这种透镜不像传统透镜那样具有一个确定的主光轴，将源向上移动了 4 cm，结果像也同样向上移动了这么多的距离，如图 20.3-63 所示。



(a) 光子晶体TM模的能带图，阴影区域为出现负折射现象的频率区域



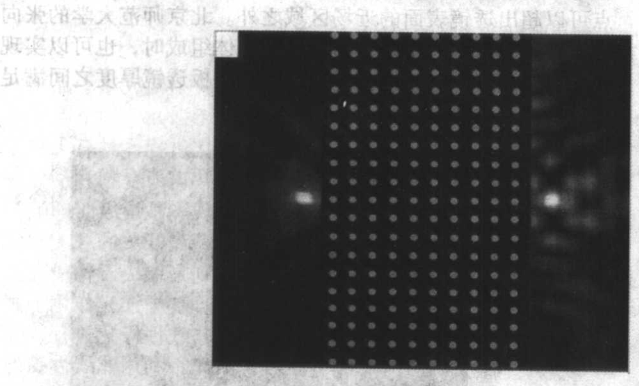
(b) 二维光子晶体的第一条光子能带的等位面图和相应的群速度方向



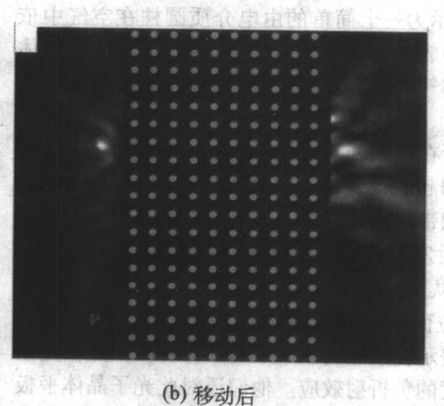
(c) 光子晶体平板对入射光束的偏折，指向负折射的方向

(d) 普通正折射介质平板对入射光束的偏折指向正折射的方向

图 20.3-62　二维光子晶体负折射现象的实验验证



(a) 移动前



(b) 移动后

图 20.3-63　二维光子晶体平板透镜成像在微波波段的实验验证

最近，人们利用半导体微加工技术，在 Si、GaAs 等半导体平面波导基片上，制作出了在可见光和红外波段区具有负折射效应和超透镜效应的二维光子晶体结构。图 20.3-64、图 20.3-65 为瑞典皇家工学院 2004 年报道的一个实验结果。二维光子晶体制作在 InP/GaInAsP/InP 平面波导上，芯层和包层材料的折射率相差很小，有效折射率约为 3.24，为弱受限的系统。晶体为刻蚀在平面波导上的三角晶格空气圆孔，实验得到的样品结构如图 20.3-64 所示的 SEM 照片。晶格常数为 480 nm，空气孔半径为 125 nm。可以看出，对此光子晶体的能带结构和等位面构型的理论计算发现，在第二光子能带的某个频率区域，如图 20.3-65 所示，光子晶体将出现负折射效应，并能够作为微型透镜对入射光波起聚焦作用。这个情形可以从图 20.3-66 所示的 FDTD 模拟计算结果图清楚地看出来。利用这个聚焦效应，可望用于改善光波耦合进入传统波导的效率，具体的装置如图 20.3-67 所示，实验结果也证实了这点。

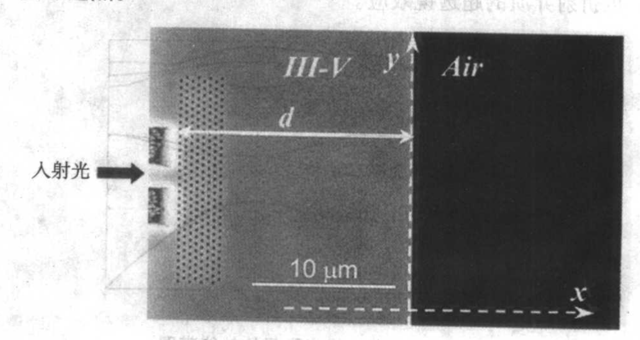
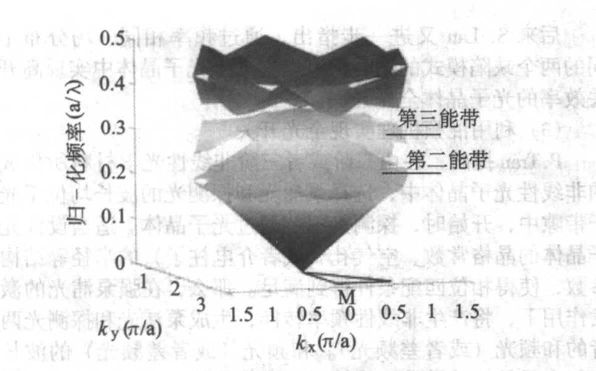
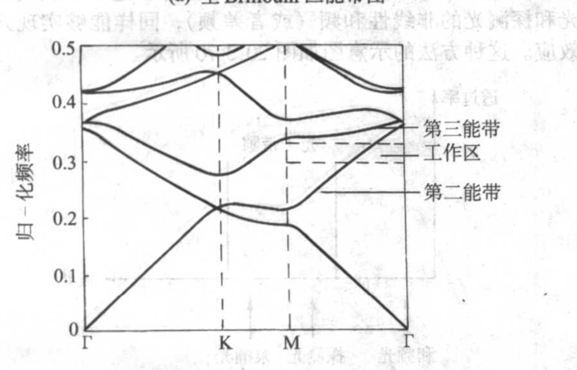


图 20.3-64　负折射二维光子晶体平板的 SEM 结构图



(a) 全Brillouin区能带图



(b) 沿Brillouin区高对称性线的能带图

图20.3-65 二维光子晶体的能带图和出现负折射效应的频率区间

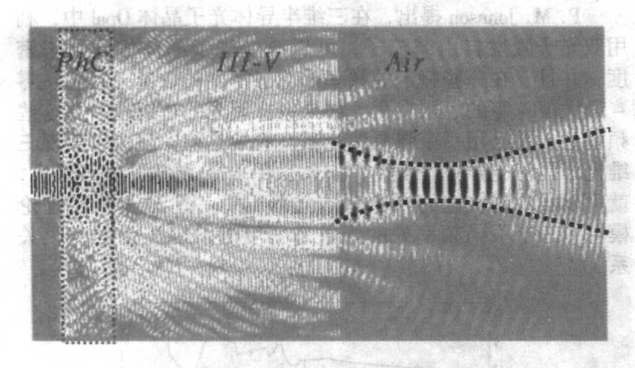


图20.3-66 由微型单模波导耦合进来的点光源通过二维光子晶体平板后的电磁波分布图

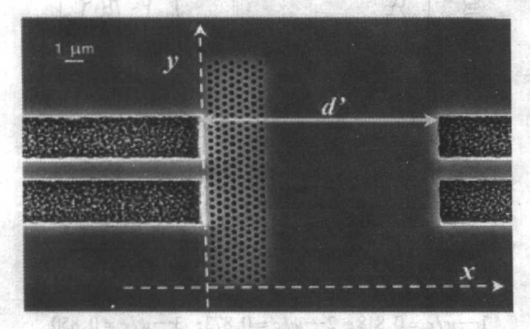


图20.3-67 二维光子晶体平板后的透镜聚焦作用可以改善两条波导之间的耦合效率

随着微加工技术的进步和实验探索的深入，相信基于二维和三维光子晶体结构的微型负折射效应元器件将不断地在实验室实现，并挖掘和开发出它们在各种高新技术中的应用。

6 光开关

全光开关是一种非常重要的集成光子器件，它完全利用光子与介质的相互作用来实现对光传输过程的"导通"、"关闭"的控制作用，在光通信和光信息处理领域具有广阔的应用前景。而光子晶体的重要特性是具有光子带隙，能够非常有效地控制光子的传输状态，因此，利用光子晶体的光子带隙效应，可以实现对光束传输过程的非常有效的"开"、"关"控制作用。基于光子晶体的全光开关，可以实现超快速的光开关时间响应，以及很高的探测光透过率对比，这比传统的利用电光效应、磁光效应等来实现的光开关具有更大的优越性。光子晶体全光开关成为光子晶体的重要应用领域。

6.1 光子晶体全光开关思想的提出

光子晶体全光开关，是指开始时一束探测光能够通过光子晶体，如果一束泵浦光作用于光子晶体，则探测光就被光子晶体全部反射回来而不能通过光子晶体，由此实现对探测光束传输过程的开关控制作用。这种利用光子晶体来实现全光开关的思想，最早是由M.Scalora在1994年提出来的。

光子晶体全光开关的实现，依赖于光子与非线性光子晶体的相互作用，主要利用光子晶体中非线性介质的三阶非线性光学Kerr效应对光子带隙特性的调制作用来实现的。光子晶体的光子带隙特性，来源于空间周期性排列的介电函数对入射电磁波的调制作用。而依据非线性材料的三阶非线性光学Kerr效应，非线性材料的折射率与泵浦光强成正比关系，随着泵浦光强的增加，非线性材料的折射率也相应地发生变化，这就导致光子晶体的有效折射率也随之改变，最终引起光子带隙的位置和宽度等特性相应地发生变化，如果探测光束的频率位于光子带隙带边，那么入射光束在光子晶体中的传输状态就会发生很大的变化，由此可以实现对光传输过程的有效的"开"、"关"控制作用。

光子晶体全光开关的时间响应，取决于构成光子晶体的非线性材料的非线性时间响应过程。源于强光作用下电子云畸变极化和载流子极化的三阶非线性极化过程，具有飞秒量级的时间响应。因此，利用非线性有机共轭聚合物和半导体材料来制备的非线性光子晶体，可以实现飞秒量级时间响应的超快速光子晶体全光开关。光子晶体全光开关的开关对比的大小，即探测光透过率的对比情况，则是取决于构成光子晶体的非线性材料的三阶非线性极化率。基于强光作用下离子基团位移极化和分子取向极化的三阶非线性极化过程，通常都会产生很大的三阶非线性系数，因此，利用非线性铁电材料和液晶材料来制备的非线性光子晶体，可以实现高开关对比的光子晶体全光开关。

光子晶体全光开关的思想被提出以后，对光子晶体全光开关的研究逐渐引起了人们的极大的兴趣。众多的研究者从理论和实验两方面对光子晶体全光开关进行积极的探索。其研究方向主要集中在以下几个方面：

1）在理论上继续探索实现光子晶体全光开关的各种机理和方法。

2）分别以一维、二维和三维光子晶体为基础，来实现光子晶体全光开关。

3）寻求实现高开关对比的光子晶体全光开关。向光子晶体全光开关的实用化、产业化方向迈进。

4）发展超快速时间响应的光子晶体全光开关，探索实现高性能光子晶体全光开关的途径。

6.2 全光开关的理论探索

在光子晶体全光开关的思想提出来以后，人们进行了深



人的理论探索，充分利用光子晶体的各种效应、各种三阶非线性光学现象和材料的自身特性，不断拓展实现光子晶体光开关的途径和方法。

(1) 利用光子带隙的迁移来实现全光开关

M.Scalora 提出，选择泵浦光的波长位于光子晶体的导带，并且远离光子带隙。选择探测光的波长位于光子带隙的短波带边。开始时探测光不能通过光子晶体。根据三阶非线性光学 Kerr 效应，材料的折射率与泵浦光强成正比关系。如果非线性材料具有正的三阶非线性极化率，在泵浦光的作用下，非线性材料的折射率将增加，这使得光子晶体的有效折射率增大，光子带隙向长波方向移动。此时，探测光位于光子晶体的导带，能够通过光子晶体。同样，如果非线性材料具有负的三阶非线性系数，可以选择探测光位于光子带隙的长波带边，开始时探测光不能通过光子晶体，但是在泵浦光的作用下，非线性材料的折射率减小，使得光子晶体的有效折射率变小，光子带隙会向短波方向移动，这就导致探测光位于光子晶体的导带，可以通过光子晶体。这样，通过泵浦光的激发作用，使光子带隙发生迁移，从而实现了对探测光传输过程的开、关控制作用。光子带隙迁移机理如图 20.3-68 所示。

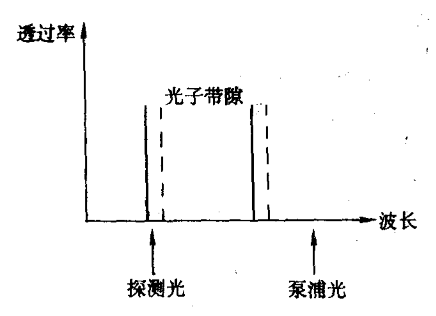


图 20.3-68　光子带隙迁移机理示意图

(2) 利用光子晶体的缺陷态来实现全光开关

1997 年，美国科学家 P. Tran 在光子带隙迁移机理的基础上，提出了利用存在于光子带隙中的缺陷态来实现光子晶体光开关的思想。根据光子晶体的光子局域理论，如果在光子晶体中引入缺陷，由于光子晶体的光子局域效应，会在缺陷处产生缺陷模式，在光子带隙中会出现相应的缺陷态。如果选择合适的参数，可以使缺陷模式具有很高的透过率。选择探测光的波长位于缺陷模的中心波长，开始时探测光能够通过光子晶体。泵浦光位于光子晶体的导带，且远离光子带隙。由于三阶非线性光学 Kerr 效应，在泵浦光的作用下，光子带隙发生移动，从而使缺陷模式的中心波长相应地发生改变，其结果是缺陷模式的位置发生移动，探测光远离缺陷模式的中心，使探测光不能通过光子晶体。这样，利用泵浦光的激发作用，使缺陷模式发生迁移，从而实现对探测光的开、关控制。这种机理的示意图如图 20.3-69 所示。

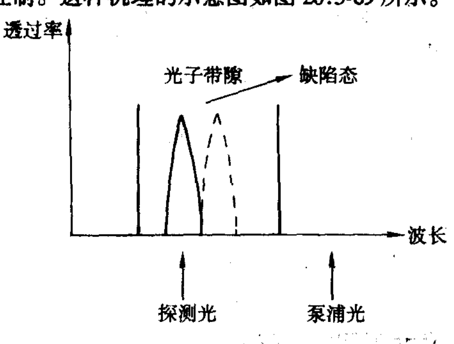


图 20.3-69　利用缺陷态实现全光开关

后来 S. Lan 又进一步指出，通过频率相同、场分布不同的两个缺陷模式的耦合，可以在二维光子晶体中实现高开关效率的光子晶体全光开关。

(3) 利用混频机理实现全光开关

P.Tran 提出，在由二阶或者三阶非线性光学材料所构成的非线性光子晶体中，选择泵浦光和探测光的波长均位于光子带隙中，开始时，探测光不能通过光子晶体。适当设计光子晶体的晶格常数、空气孔（或者介电柱子）的半径等结构参数，使得相位匹配条件得到满足。那么，在强泵浦光的激发作用下，将产生非线性频率转换，生成泵浦光和探测光两者的和频光（或者差频光）。和频光（或者差频光）的波长位于光子晶体的导带，能够通过光子晶体。这样，利用泵浦光和探测光的非线性和频（或者差频），同样能够实现开关效应。这种方法的示意图如图 20.3-70 所示。

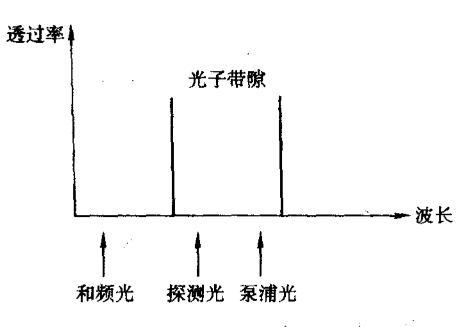


图 20.3-70　利用混频机理实现全光开关

(4) 利用光子态密度来实现全光开关

P. M. Johnson 提出，在三维半导体光子晶体 Opal 中，利用双光子激发自由载流子，可以改变光子晶体的光子态密度，并且，在一些特定的频率处，态密度的数值会发生从零－最大值－零的急剧变化。如果将探测光的位置选择在这些频率处，并且用一束强泵浦光激发光子晶体，就可以实现三维光子晶体光开关。而且，如果采用 fs 激光脉冲进行激发，就可以实现超快速的光子晶体全光开关。图 20.3-71 是理论模拟的三个不同频率处的光子态密度随泵浦光强的变化关系。

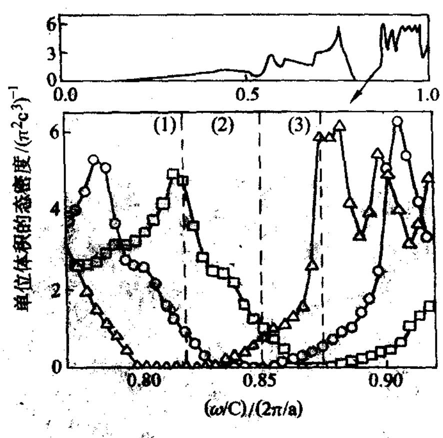


图 20.3-71　光子态密度随泵浦光强的变化

1—$w/c=0.818$；2—$w/c=0.873$；3—$w/c=0.850$

(5) 利用双稳态效应来实现全光开关

L.X.Chen 和 M.Soljacic 讨论了利用双稳态效应来实现光子晶体全光开关的方法。如果在非线性光子晶体中引入缺陷，会在光子带隙中产生相应的缺陷模式。选择入射激光的波长位于缺陷模式附近，由于光子晶体的强烈的光子局域效应，缺陷模附近传输光束的群速度较低，而三阶非线性光学效应被大大增强。适当选择入射激光波长的位置，使其与缺



陷模式的中心波长有一个恰当的失谐量，当入射光强变大时，强烈的光子局域效应会提供相应的非线性反馈机制，使得透射光强随入射光强的变化而改变，透射光谱呈现双稳态特性，如图 20.3-72 所示。这样，可以利用双稳态效应，当增强探测光的强度到超过一定的阈值时，透射光强将突然增大到很高的数值，此时开关导通；当探测光强逐渐减弱到一定值时，透射光强将突然变得很小，此时开关关闭。通过探测光强的强弱变化，可以实现对探测光束自身传输过程的开、关控制作用。

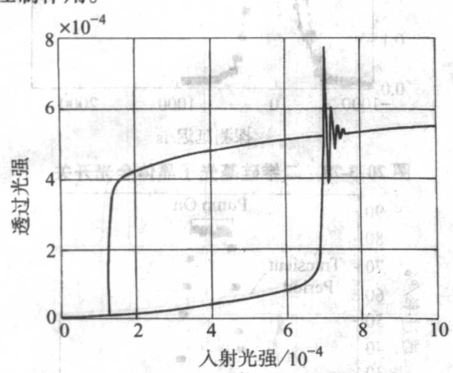
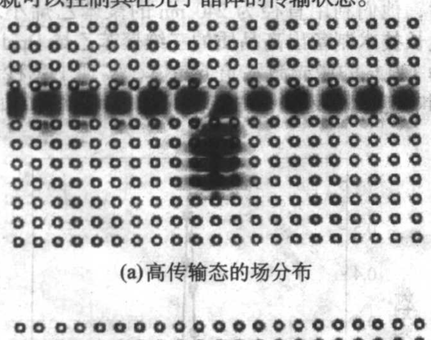


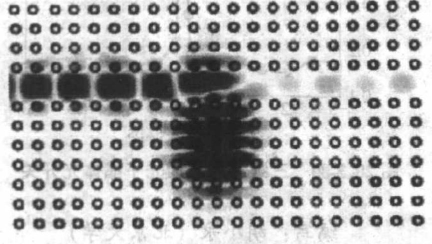
图 20.3-72　输出光强的双稳态效应

(6) 利用波导和微腔的耦合来实现全光开关

P. R. Villeneuve 等人详细讨论了利用光子晶体波导和微腔之间的耦合来实现光开关的方法。在二维非线性光子晶体中引入一个线缺陷，就构成了一个直波导，光子带隙中的一定频率的激光束能够在波导中传输。在波导的旁边引入一个点缺陷，形成一个微腔结构，微腔具有自己的谐振频率。适当设计微腔和波导的结构，使得直波导的导波频率与微腔的谐振频率之间有一定的失谐量。射入直波导的激光束在波导中传输，当激光束的强度较低时，波导中的导波模与微腔的谐振模式之间的耦合作用很弱，激光束能够通过直波导而穿过光子晶体，如图 20.3-73 (a) 所示。当激光束的能量增强时，波导中的导波模式与微腔的谐振模式之间的耦合作用逐渐增强，导波模式的能量逐渐传递给微腔的谐振模式，这样，激光束就不能通过光子晶体了，如图 20.3-73 (b) 所示。由此，利用激光束自身强度的变化，就可以控制其在光子晶体的传输状态。



(a) 高传输态的场分布



(b) 低传输态的场分布

图 20.3-73　利用波导和微腔的耦合来实现全光开关

S. Pereira 提出，在一个二维光子晶体中，在两个波导之间通过一个微腔进行能量耦合的结构中，可以利用光子带隙光孤子来实现光开关。另外，P. Tran 还提出利用非线性手征材料来实现光开关的思想。

6.3　光开关的实验研究

对于光子晶体全光开关，超快速的开关时间响应和很高的开关对比是两个重要的指标，它直接影响光子晶体全光开关在实际中的应用。因此，自从光子晶体全光开关的思想提出以后，人们就一直围绕着这两个方面进行不懈的努力。虽然人们提出了很多种方法来实现光子晶体全光开关，但是在实验上只有光子带隙迁移机理比较容易实现，其他的方法在实际测量上都存在很大的困难。因此，到目前为止，有关光子晶体全光开关的实验报道，大都是基于光子带隙迁移机理来实现的。而且，对于光子晶体光开关的实验研究，都是在最近几年才开始进行的，通常利用泵浦 - 探测方式来测量全光开关的时间响应、探测光束的透过率或者反射率的对比情况。

在超快速开关时间响应的研究方面取得了很大的进展。首先在 2000 年，A. Hache 在玻璃基底上周期性地沉积非晶硅层和 SiO_2 层，形成一种一维非线性半导体光子晶体，并利用 Z 扫描技术测量了光子晶体的非线性折射率。他以脉冲宽度为 240 fs 的飞秒激光泵浦光子晶体，测量了探测光的透过率随泵浦光和探测光之间的时间延迟的变化关系，实现了 17% 的探测光的透过率变化，并且发现光子晶体光开关的时间响应在 400 fs 左右，如图 20.3-74 所示。

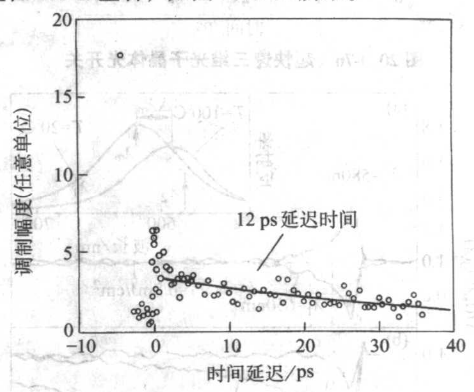


图 20.3-74　一维硅基光子晶体全光开关

随后，M. Shimizu 以半导体材料 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ 作为非线性材料，以 SiO_2 和 $(C_6H_5C_2H_4NH3)_2PbI_4$ 构成一维光子晶体，利用激子的非线性 Stark 效应，通过脉冲宽度为 200 fs 的飞秒激光泵浦光子晶体，使探测光的透过率改变了 20%，并且发现光子晶体全光开关的时间响应在 200 fs 左右，如图 20.3-75 所示。

在 2003 年，D. A. Mazurenko 利用直径是 230 nm 的 SiO_2 小球自组织生长成三维光子晶体模板，然后在模板中填充硅，形成一种 Si 基 Opal 结构，并且利用脉冲宽度为 15 fs 的飞秒激光泵浦光子晶体，使探测光的反射率改变了 1%，并且实现了 30 fs 的超快速光开关时间响应，如图 20.3-76 所示。

在开关对比的实验研究方面，在 2003 年，A. V. Scherbako 同样利用自组织生长法制备出 SiO_2 光子晶体模板，并在其中填充 VO_2，形成一种三维光子晶体，利用脉冲宽度为 10 ns 的 YAG 激光泵浦光子晶体，利用激光的热效应使 VO_2 发生相位跃迁，使探测光的反射率改变了 40%，如图 20.3-77 所示。

随后，D. A. Mazurenko 等人又改进了硅基三维光子晶体的制备方法，制备出高品质的硅基 Opal，采用脉冲宽度为 15 fs 的激光脉冲泵浦光子晶体，使探测光的反射率改变了 46%。



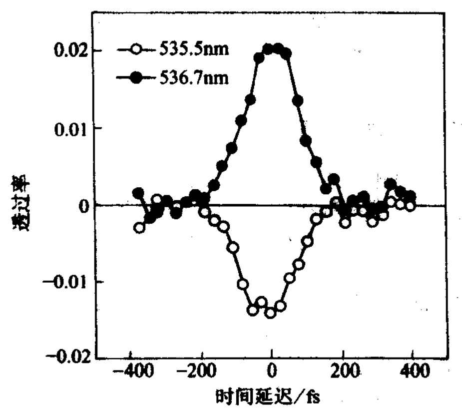


图 20.3-75　一维半导体光子晶体全光开关

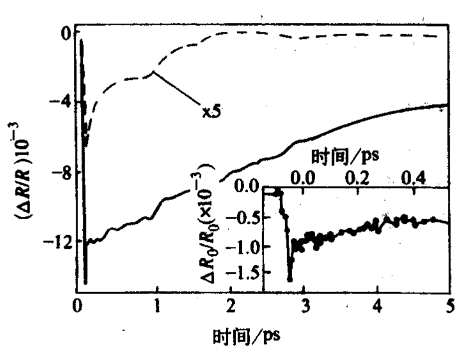


图 20.3-76　超快速三维光子晶体光开关

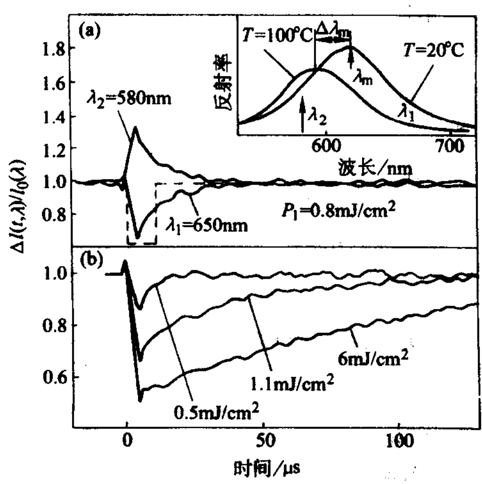


图 20.3-77　三维 Opal - VO_2 光子晶体光开关
(a) 不同波长的探测光信号的动力学变化
(b) 不同泵光强度作用下探测光信号的动力学变化

而 S.W.Leonard 等人则利用微加工刻蚀技术，在硅片上刻蚀出周期性的空气孔，形成三角晶格的二维光子晶体，利用脉冲宽度是 300 fs 的激光泵浦光子晶体，实现了接近 60%的探测光的反射率的对比，如图 20.3-78 所示。

中国科学院物理研究所也进行了非线性光子晶体领域的研究。他们提出以非线性有机共轭聚合物作为三阶非线性材料，来实现光子晶体光开关效应。有机共轭材料的三阶非线性效应，来源于强光作用下共轭 π 电子的离域极化，其非线性时间响应在 fs 量级，可以实现超快速的光开关效应；而且，有机共轭材料的三阶非线性系数，比常用的无机非线性材料大很多，可以实现很高的开关对比。他们利用聚苯乙烯制备成二维有机非线性光子晶体，采用 YAG 激光器发出的脉冲宽度为 25 ps 的激光激发光子晶体，实现了 10 ps 的光开关时间响应，以及超过 63%的探测光透过率的对比，而且，他们还首次实现了光子晶体光开关的完整的操作过程，如图 20.3-79 所示。

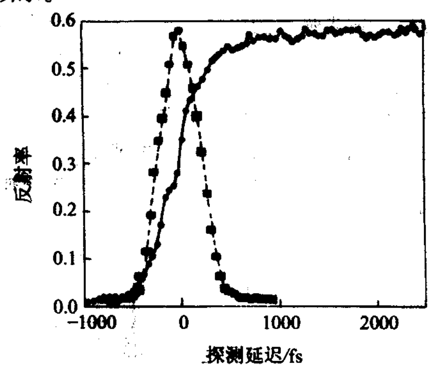
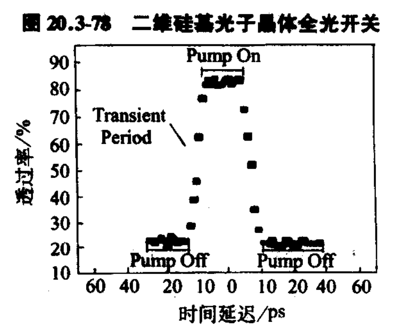
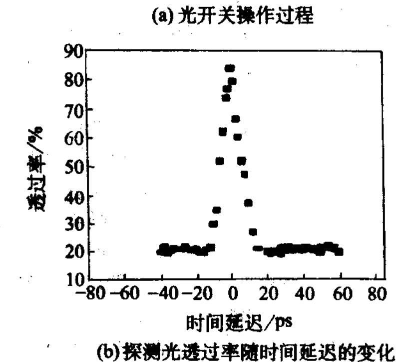


图 20.3-78　二维硅基光子晶体全光开关



(a) 光开关操作过程



(b) 探测光透过率随时间延迟的变化

图 20.3-79　二维聚苯乙烯光子晶体全光开关

随后，他们利用直径为 240 nm 的聚苯乙烯小球，通过自组织生长技术制备出高品质的三维聚苯乙烯 Opal，利用脉冲宽度为 120 fs 的激光激发光子晶体，实现了飞秒量级的光开关时间响应，以及 60%的探测光透过率对比，如图 20.3-80 所示。

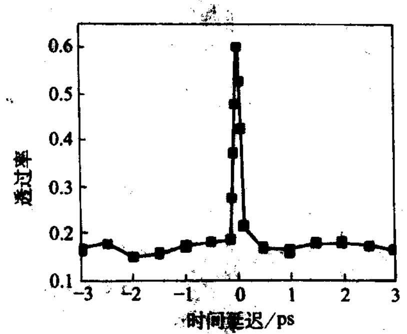


图 20.3-80　三维聚苯乙烯光子晶体光开关

编写：胡小永（北京大学）
王义全（北京交通大学）
许兴胜（中国科学院半导体研究所）
李志远（中国科学院物理研究所）



参考文献

1 Li L M and Zhang Z Q. Multiple-scattering approach to finite-sized photonic band-gap materials. Phys. Rev. B, 1998, 58: 9587 ~ 9590

2 Tayeb G and Maystre D. Rigorous theoretical study of finite-size two-dimensional photonic crystals doped by microcavities., J. Opt. Soc. Am. A, 1997, 14:3323 ~ 3332

3 Agio M, Lidorikis E, and Soukoulis C M, Impurity modes in a two-dimensional photonic crystal: coupling efficiency and Q factor., J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys., 2000 (17) :2037-2042

4 Hache A, and Bourgeois M, Ultrafast all-optical switching in a silicon-based photonic crystal., Appl. Phys. Lett., 2000, 77: 4089 ~ 4091

5 Bayindir M, Temelkuran B, and Ozbay E., Photonic-crystal-based beam splitters., Appl. Phys. Lett., 2000, 77:3902 ~ 3904

6 Temelkuran B, Bayindir M, Ozbay E, Biswas R, Sigalas M M, Tuttle G, and Ho K M, Photonic crystal-based resonant antenna with a very high directivity, J. Appl. Phys., 2000, 87:603-605

7 Chutinan A and Noda S, Highly confined waveguides and waveguide bends in three-dimensional photonic crystal., Appl. Phys. Lett., 1999, 75:3739 ~ 3741

8 Ueta T, Ohtaka K, Kawai N, and Sakoda K, Limits on quality factors of localized defect modes in photonic crystals due to dielectric loss, J. Appl. Phys., 1998, 84:6299 ~ 6304

9 Chelnokov A, Rowson S, Lourtioz J M, Duvillaret L, and Coutaz J L, Light controllable defect modes in three-dimensional photonic crystal. Electron Lett., 1998, 34:1965 ~ 1967

10 Mekis A, Fan S H, and Joannopoulos J D, Bound states in photonic crystal waveguides and waveguide bends, Phys. Rev. B, 1998, 58:4809-4817

11 Mekis A, Dodabalapur A, Slusher R E, and Joannopoulos J D, Two-dimensional photonic crystal couplers for unidirectional light output, Opt. Lett., 2000 , 25:942 ~ 944

12 Loncar M, Nedeljkovic D, Doll T, Vuckovic J, Scherer A, and Pearsall T P. Waveguiding in planar photonic crystals, Appl. Phys. Lett., 2000, 77:1937 ~ 1939

13 Holzwarth R, Udem T, Hansch T W, Knight J C, Wadsworth W J, and Russell P S J, Optical frequency synthesizer for precision spectroscopy, Phys. Rev. Lett., 2000, 85:2264 ~ 2267

14 Yanik M F, Fan S H, Soljacic M, and Joannopoulos J D, All-optical transistor action with bistable switching in a photonic crystal cross-waveguide geometry, Opt. Lett., 2003, 28:2506 ~ 2508

15 Colombelli R, Srinivasan K, Troccoli M, Painter O, Gmachl C F, Tennant D M, Sergent A M, Sivco D L, Cho A Y, and Capasso F, Quantum cascade surface-emitting photonic crystal laser., Science, 2003, 302:1374 ~ 1377

16 Kwon S H, Ryu H Y, Kim G H, Lee Y H, and Kim S B, Photonic bandedge lasers in two-dimensional square-lattice photonic crystal slabs, Appl. Phys. Lett., 2003, 83:3870 ~ 3872

17 Jin C J, Meng X D, Cheng B Y, Li Z L, and Zhang D Z, Photonic gap in amorphous photonic materials, Phys. Rev. B, 2001, 63:195107

18 Kee C S, Kim J E, Park H Y, Park I, and H Lim Two-dimensional tunable magnetic photonic crystals, Phys. Rev. B, 2000, 61:15523 ~ 15525

19 Kee C S, Lim H, Ha Y K, Kim J E, and Park H Y, Two-dimensional tunable metallic photonic crystals infiltrated with liquid crystals, Phys. Rev. B, 2001, 64:085114

20 Ha Y K, Yang Y C, Kim J E, Park H Y, Kee C S, Lim H, and Lee J C, Tunable omnidirectional reflection bands and defect modes of a one-dimensional photonic band gap structure with liquid crystals, Appl. Phys. Lett., 2001, 79:15 ~ 17

21 Halevi P and Mendieta F R, Tunable photonic crystals with semiconducting constituents. Phys. Rev. Lett., 2000, 85: 1875 ~ 1878

22 Kushwaha M S and Rouhani B D, Band-gap engineering in two-dimensional periodic photonic crystals, J. Appl. Phys., 2000, 88:2877 ~ 2884

23 Kee C S and Lim H, Tunable complete photonic band gaps of two-dimensional photonic crystals with intrinsic semiconductor rods. Phys. Rev. B, 2001, 64:121103

24 Lan S, Nishikawa S and Wada O, Levering deep photonic band gaps in photonic crystal impurity bands. Appl. Phys. Lett., 2001, 78:2101 ~ 2104

25 Ha Y K, Kim J E, Park H Y, Kee C S and Lim H, Tunable three-dimensional photonic crystals using semiconductors with varying free-carrier densities, Phys. Rev. B, 2002, 66: 075109

26 Kim S and Gopalan V, Strain-tunable photonic band gap crystals. Appl. Phys. Lett., 2001, 78:3015-3017

27 Lima M M de. Jr, Hey R and Santos P V, Active photonic crystals based on surface acoustic waves, Appl. Phys. Lett., 2003, 83:2997 ~ 2999

28 Leonard S W, Mondia J P, Driel H M van, Toader O, John S, Busch K, Birner A, Gosele U and Lehmann V, Tunable two-dimensional photonic crystala using liquid-crystal infiltration. Phys. Rev. B, 2000, 61:R2389 ~ R2392

29 Astratov V N, Adawl a m, Skolnick M S, Tikhomirov V K, Lyubin V, Lidzey D G, Ariu M and Reynolds A L, Opal photonic crystals infiltrated with chalcogenide glass, Appl. Phys. Lett., 2001, 78:4094 ~ 4097

30 Shimoda Y, Ozaki M and Yoshino K, Electric field tuning of a stop band in a reflection spectrum of synthetic opal infilitrated with nematic liquid crystal. Appl. Phys. Lett., 2001, 79: 3627 ~ 3629

31 Leonard S W, Drel H M van, Schilling J and Wehrspohn R B, Ultrafast band-edge tuning of a two-dimensional silicon photonic crystal via free-carrier injection, Phys. Rev. B, 2002, 66: 161102

32 Yuzo S, and Avetisyan Y, Terahertz-wave surface-emitted difference frequency generation in slant-stripe-type periodically poled $LiNbO_3$ crystal, Appl. Phys. Lett., 2002, 81:3323 ~ 3325

33 Liu H, Zhu S N, Zhu Y Y, et al., Multiple-wavelength second-harmonic generation in aperiodic optical superlattices, Appl. Phys. Lett., 2002, 81:3326 ~ 3328

34 Lawrence M J, Byer R I, Fejer M M, et al., Squeezed singly

resonant seond-harmonic generation in periodically poled lithium niobate, J. Opt. Am. B, 2002, 19:1592~1598

35 Kurz J R, Schober A M, Hum D S, et al., Nonlinear physical optics with transversely patterned quasi-phase-matching gratings, IEEE J. Selected Topics in Quant. Elec., 2002, 8:660~664

36 欧阳征标，李景镇. 光子晶体的研究进展. 激光杂志, 2000, 21:4~6

37 Wang Y Q, Hu X Y, Xu X S, Cheng B Y and Zhang D Z, Localized modes in defect-free dodecagonal quasiperiodic photonic crystal, Phys. Rev. B, 2003, 68:165106

38 Wang Y Q, Cheng B Y and Zhang D Z, Distribution of density of photonic states in amorphous photonic materials, Appl. Phys. Lett., 2003, 83:2100

39 Nozar P, DiDomenico D, Dionigi C, Loeurdo M, Muccini M, and Taliani C, Observation of multiple stop bands in photonic bandgap structures doped with organic dyes, Adv. Mater., 2002, 14:1023

40 Hiett B P, Beckett D H, Cox S J, Generowicz J M, Molinari M, and K S Thomas, Photonic band gaps in 12-fold symmetric quasicrystals, J. Mat. Sci. -Mat. Elec., 2003, 14:413~416

41 Wang K, David S, Chelnokov A, Lourtioz J M, Photonic band gaps in quasicrystal-related approximant structures, J. Modern Opt., 2003, 50:2095~2105

42 Hase M, Egashira M, Shinya N, Miyazaki H, Kojima K M, and Uchida S, Optical transmission spectra of two-dimensional quasiperiodic photonic crystals based on Penrose-tiling and octagonal-tiling systems, J. Alloy Compd., 2002, 342 :455~459

43 Bayindir M, Cubukcu E, Bulu I, and Ozbay E, Photonic band gaps and localization in two-dimensional metallic quasicrystals. Europhys. Lett., 2001, 56:41~46

44 Bayindir M, Cubukcu E, Bulu I, and Ozbay E, Photonic bandgap effect, localization, and waveguiding in the two-dimensional Penrose lattice,. Phys. Rev. B, 2001, 63:161104

45 Kaliteevski M A, Brand S, Abram R A, Krauss T F, Millar P, and Rue R M De la, Diffraction and transmission of light in low-refractive index Penrose-tiled photonic quasicrystals. J. Phys.: Condens Matter, 2001, 13:10459~10470

46 Kaliteevski M A, Brand S, Abram R A, Krauss T F, Rue R DeLa, and Millar P, Two-dimensional Penrose-tiled photonic quasicrystals: from diffraction pattern to band structure. Nanotechnology, 2000, 11:274~280

47 Zoorob M E, Charlton M D B, Parker G J, Baumberg J J, and Netti M C, Complete and absolute photonic bandgaps in highly symmetric photonic quasicrystals embedded in low refractive index materials, Materials science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2000, 74:168~174

48 Zoorobet M E, et al., Complete photonic bandgaps in 12-fold symmetric quasicrystals. Nature, 2000, 404:740~743

49 Zhang X, Zhang Z Q, and Chan C T, Absolute photonic band gaps in 12-fold symmetric photonic quasicrystals. Phys. Rev. B, 2001, 63:081105

50 Ozaki R, Matsuhisa Y, Ozaki M, and Yoshino K, Electrically tunable lasing based on defect mode in one-dimensional photonic crystal with conducting polymer and liquid crystal defect layer, Appl. Phys. Lett., 2004, 84:1844~1846

51 Danner A J, Raftery J J, Yokouchi N, and Choquette K D, Transverse modes of photonic crystal vertical-cavity lasers. Appl. Phys. Lett., 2004, 84:1031~1033

52 Srinivasan K, and Painter O, Momentum space design of high-Q photonic crystal optical cavities. Opt. Exp., 2002, 10:670~684

53 Vuckovic J, Loncar M, Mabuchi H, and Scherer A, Optimization of the Q factor in photonic crystal microcavities. IEEE J. Quant. Elec., 2002, 38:850~856

54 Konotop V V, Kuzmiak V, Parametric resonance of a defect mode in a 2D photonic crystal. Phys. Rev. B, 2001, 64:125120

55 Jin C J, Han S Z, Meng X D, Cheng B Y, and Zhang D Z, Demultiplexer using directly resonant tunneling between point defects and waveguides in a photonic crystal. J. Appl. Phys., 2002, 91:4771~4773

56 Miyai E, and Sakoda K, Quality factor for localized defect modes in a photonic crystal slab upon a low-index dielectric substrate. Opt. Lett., 2001, 26:740~742

57 Park W, and Summers C J, Optical properties of superlattice photonic crystal waveguides. Appl. Phys. Lett., 2004, 84:2013~2015

58 Jensen J S, and Sigmund O, Systematic design of photonic crystal structures using topology optimization: Low-loss waveguide bends. Appl. Phys. Lett., 2004, 84:2022~2024

59 Chigrin D N, Lavrinenko A V, and Torres C M S, Nanopillars photonic crystal waveguides. Opt. Exp., 2004, 12:617~622

60 Li Z Y, and Ho K M, Anomalous propagation loss in photonic crystal waveguides, Phys. Rev. Lett., 2004, 92:063904

61 Biswas R, Li Z Y, and Ho K M, Impedance of photonic crystals and photonic crystal waveguides, Appl. Phys. Lett., 2004, 84:1254~1256

62 Zimmermann J, Kamp M, Forchel A, and Marz R, Photonic crystal waveguide directional couplers as wavelength selective optical filters, Opt. Comm., 2004, 230:387~392

63 Malkova N, Kim S, and Gopalan V, Strain tunable light transmission through a 90 degrees bend waveguide in a two-dimensional photonic crystal, Appl. Phys. Lett., 2003, 83:1509~1511

64 Roh Y G, Yoon S, Kim S, Jeon H, Han S H., Park Q H., and Park I, Photonic crystal waveguides with multiple 90 degrees bends. Appl. Phys. Lett., 2003 (83) :231~233

65 Lan S, and Ishikawa H, Broadband waveguide intersections with low cross talk in photonic crystal circuits, Opt. Lett., 2002, 27:1567~1569

66 Tikhodeev S G, Yablonskii A L, Muljarov E A, Gippius N A, and Ishihara T, Quasiguided modes and optical properties of photonic crystal slabs. Phys. Rev. B, 2002, 66:045102

67 Schriemer H P, Driel H M van, et al., Modified spontaneous emission spectra of laser dye in inverse opal photonic crystals, Phys. Rev. A, 2000, 63:011801

68 Koenderink A F, et al., Broadband Fivefold reduction of vacuum fluctuations probed by dye in photonic crystals, Phys. Rev. Lett., 2002, 88:143903

69 Dood M J A de, Polman A, Fleming J G, Modified spontaneous emission from erbium-doped photonic layer-by-layer crystals, Phys. Rev. B, 2003, 67:115106

70 Furusawa K, Cladding pumped ytterbium-doped fiber laser with holey inner and outer cladding, Opt. Exp, 2001, 9:714~720

71 Mortensen N A, Effective area of photonic crystal fibers, Opt. Exp., 2003, 28:393~395



72 Genty G, et al., Spectral broadening of femtosecond pulses into continuum radiation in microstructureed fibers, Opt. Exp., 2002, 10:1083

73 Cormack I G, Reid D T, et al., Observation of soliton self-frequency shift in photonic crystal fiber, Electron Lett, 2002, 38:167 ~ 169

74 Mogilevtsev D, et al., Design od polarization preserving photonic crystal fibers with elliptical pores, J. Optics A, Pure and applied Optics, 2001, 3:141

75 Rogach A L, Kotov N A, Koktysh D S, Ostrander J W, and Ragoisha G A. Electrophoretic deposition of latex-based 3D colloidal photonic crystal: a technique for rapid production of high-quality opals. Chem. Mater., 2000, 12 (9) :2721 ~ 2726

76 Gu Z Z, Fujishima A and Sato O. Fabrication of high-quality opal films with controlled thickness. Chem. Mater. 2002, 14 (2) :760 ~ 765

77 Chen Z, Zhan P, Wang Z L, Zhang J H, Zhang W Y, Ming N B, Chan C T, and Shen P, Two- and three- dimensional ordered structures of hollow silver spheres prepared by colloidal crystal templating. Adv. Mater. 2004, 16 (5) :417

78 Ye Y H, Leblanc F, Hache A, and Truong V V. Self-assembling three-dimensional colloidal photonic crystal structure with high crystalline quality. Appl. Phys. Lett., 2001, 78 (1) : 52 ~ 54

79 Kuai S L, Zhang Y Z, Truong V V, and Hu X F. Improvement of optical properties of silica colloidal crystals by sintering. Appl. Phys. A, 2002, 74 (1) :89 ~ 90

80 Blanco A, Chomsid E, Grabtchak S, Ibisate M, John S, Leonard S W, Lopez C, Meseguer F, Miguez H, Mondia J P, Ozin G A, Toader O, and Driel H M V, Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional photonic bandgap near 1. 5 micrometres. Nature, 2000, 405: 437 ~ 440

81 Ni P G, Cheng B Y, and Zhang D Z. Formation process of a TiO_2 inverse opal. Chin. Phys. Lett., 2002, 19 (4) :511

82 Blanco A, Miguez H, Meseguer F, and Lopez C, Photonic band gap properties of CdS-in-opal system. Appl. Phys. Lett., 2001, 78 (21) :3181 ~ 3183

83 Li B, Zhou J, Hao L, Hu W, Zong R L, Cai M M, Fu M, Gui Z L, Li L T, and Li Q. Photonic band gap in (Pb, La) (Zr, Ti) O_3 inverse opals. Appl. Phys. Lett., 2003, 82 (21) : 3617 ~ 3619

84 Freymann G V, John S, Dobrick M S, Vekris E, Tetreault N, Wong S, Kitaev V, and Ozin G A. Tungsten inverse opals: the influence of absorption on the photonic band structure in visible spectral region. Appl. Phys. Lett., 2004, 84 (2) :224 ~ 226

85 Xu X L and Aser S A. Synthesis and utilization of monodisperse hollow polymeric particles in photonic crystals. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126 (25) :7940 ~ 7945

86 Xu T B, Cheng Z Y, Zhang Q M, Baughman R H, Cui C, Zakhidov A A, and Su J. Fabrication and characterization of three-dimensional periodic ferroelectric polymer-silica opal composites and inverse opals. J. Appl. Phys. 2000, 88 (1) : 405 ~ 409

87 Yoshie T, Vuckovic J, Scherer A, Chen H and Deppe D. High quality two-dimensional photonic crystal slab cavities. Appl. Phys. Lett., 2001, 79:4289 ~ 4291

88 Tokushima M, Kosaka H, Tomita A, Yamada H. Lightwave propagation through a 1200 sharply bent single-line-defect photonic crystal waveguide. Appl. Phys. Lett., 2000, 76:952 ~ 954

89 Rapin D J, Lim K Y, Petrich G S, Villeneuve P R, Fan S, Thoen E R, Joannopoulos J D, Lppen E P andKolodziejski L A. Photonic band gap airbridge microcavity resonances in GaAs/AlxOy waveguides. J. Appl. Phys., 2000, 87:1578 ~ 1580

90 Moosburger J, Happ T, Kamp M, and Forchel A, Nanofabrication techniques for lasers with two-dimensional photonic crystal mirrors. J. Vac. Sci. Technol. B, 2000, 18 (6) :3501

91 Loncar M, Yoshie T, Scherer A, Gogna P, and Qiu Y. Lo-threshold photonic crystal laser. Appl. Phys. Lett., 2002, 81 :2680 ~ 2682

92 Kim S H, Ryu H Y, Park H G, Kim G H, Choi Y S, Lee Y H, and Kim J S. Two-dimensional photonic crystal hexagonal waveguide ring laser. Appl. Phys. Lett., 2002, 81:2499 ~ 2501

93 Happ T D, Markard A, Kamp M, Forchel A, Anand S, Gentner J L and Bouadma N. Nanofabrication of two-dimensional photonic crystal mirrors for 1. 5 μm short cavity lasers. J. Vac. Sci. Technol. B, 2001, 19 (6) :2775

94 Vuckovic J, Loncar M, Mabuchi H, and Scherer A. Design of photonic crystal microcacities for cacity QED. Phys. Rev. E, 65, 2001, 016608

95 Moosburger J, Kamp M, Forchel A, Oesterle U, and Houdre R. Transmission spectroscopy of photonic crystal based waveguides with resonant cavities. J. Appl. Phys., 2002, 91: 4791

96 Campbell M, Sharp D N, Harrison M T, Denning R G, and Turberfield A J. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. Nature, 2000, 404:53

97 Wang X, Xu J F, Su H M, Zeng Z H, Chen Y L, Wang H Z, Pang Y K and Tam W Y. Three-dimensional photonic crystals fabricated by visible light holographic lithography. Appl. Phys. Lett., 2003, 82:2212

98 Taniyama H, Waveguide structures using one-dimensional photonic crystal. J. Appl. Phys., 2002, 91 (6) :3511 ~ 3515

99 Wong C W, Rakich P T, Johnson S G, Qi M H, Smith H I, Ippen E P, Kimerling L C, Jeon Y B, Barbastathis G, and Kim S G, Strain-tunable silicon photonic band gap microcavities in optical waveguides. Appl. Phys. Lett., 2004, 84 (8) : 1242 ~ 1244

100 Johnson S G, Villeneuve P R, Fan S H, and Joannopoulos J D, Linear waveguides in photonic-crystal slabs. Phys. Rev. B, 2000, 62 (12) :8212 ~ 8222

101 Bayindir M, Temelkuran B, and Ozbay E, Propagation of photons by hopping: a waveguiding mechanism through localized coupled cavities in three-dimensional photonic crystal. Phys. Rev. B, 2000, 61 (18) :R11855 ~ R11858

102 Smith C J M, Benisty H, Olivier S, Rattier M, Weisbuch C, Krauss T F, De La Rue R M, Houdre R, and Oesterle U, Low-loss channel waveguides with two-dimensional photonic crystal boundaries. Appl. Phys. Lett., 2000, 77 (18) : 2813 ~ 2815

103 Lombardet B, Ferrini R, Dunbar L A, Houdre R, Cuisin C, Drisse O, Lelarge F, Pommereau F, Poingt F, and Duan G H, Internal light source technique free from reabsorption losses for optical characterization of planar photonic crystals. Appl.



Phys. Lett., 2004, 85 (22) :5131~5133

104 Xiang A M, Darvanco M, Blumenthal D J, and Hu E L, InP photonic crystal membrane structures: fabrication accuracy and optical performance. Appl. Phys. Lett., 2004, 85 (4) : 522~524

105 Barclay P E, Srinivasan K, Borselli M, and Painter O, Probing the dispersive and spatial properties of photonic crystal waveguides via highly efficient coupling from fiber tapers. Appl. Phys. Lett., 2004, 85 (4) :4~6

106 Sugimoto Y, Ikeda N, Carlsson N, Asakawa K, Kawai N, and Inoue K, Light-propagation characteristics of Y-branch defect waveguides in AlGaAs-based. Opt. Lett., 2002, 27 (6) : 388~390

107 Martinez A, Cueats F, Griol A, Mira D, Garcia J, Sanchis P, Llorente R, and Marti J. Photonic-crystal 1800 power splitter based on coupled-cavity waveguides. Appl. Phys. Lett., 2003, 83 (15) :3033~3035

108 Lægsgaard J and Bjarklev A, Doped photonic bandgap fibers for short-wavelength nonlinear devices, Opt. Lett., 2003, 28 (10) :783~785

109 Guobin R, Shuqin L, Zhi W, and Shuisheng J, Study on Dispersion Properties of Photonic Crystal Fiber by Effective-index Model, Acta Optica Sinica, 2004, 24 (3) :319~323

110 Ferrando A, Silvestre E, Miret J J, Andrés P, and Andrés MV, Donor and acceptor guided modes in photonic crystal fibers, Opt. Lett., 2000, 25 (18) :1328~1330

111 Ferrando A, Silvestre E, Miret J J, et al., Nearly zero ultraflattened dispersion in photonic crystal fibers, Opt. Lett., 2000, 25 (12) :790~792.

112 Wadsworth W J, Knight J C, Ortigosa-Blanch A, et al., Soliton effects in pohotonic crystal fibers at 850 nm, Electron Lett, 2000, 36 (1) :53~55

113 Reeves W H, Knight J C, Russell P S J, and Roberts P J, Demonstration of ultra-flattened dispersion in photonic crystal fibers, Opt. Express, 2002, 10:609~613

114 Steel M J, White T P, Sterke C M, McPhedran R C, Botten L. C., symmetry and degeneracy in microstructured optical fibers, Opt. Lett., 2001, 26 (8) :488~490

115 Guobin R, Zhi W, Shuqin L, and Shuisheng J, Mode classification and degeneracy in photonic crystal fibers, Opt. Express, 2003, 11:1310~1321

116 Guy M, Sauter A, et al, Polarization mode dispersion and vectorial modulational instablility in air-sillica microstructure fiber, Opt. Lett., 2002, 27 (9) :695~697

117 Suzuki K, Kubota H, et al, High-speed bi-directional polarization division multiplexed optical transmission in ultra low-loss (1.3 dB/km) polarization-maintaining photonic crystal fibre, Electron Lett, 2001, 37 (23) :1399~1401

118 Steel M J, Osgood P M. Jr, Ellipitical-hole photonic crystal fibers, Opt. Lett., 2001, 26 (4) :229~231

119 Suzuki K, Kubota H, Kawanishi S, Tanaka M, and Fujita M, Optical properties of a low-loss polarization-maintaining photonic crystal fiber, Opt. Express, 2001, 9:676~680

120 Mortensen N A, Folkenberg J R, Skovgaard P M W, and Broeng J, Numerical aperture of single-mode photonic crystal fibers, IEEE Photonics Technology Letters, 2002, 14:1049

121 Glas P and Fisher D, Cladding pumped large-mode-area Nd-doped holey fiber laser, Opt. Express, 2002, 10:286~290

122 Knight J C, and Russell P S, New ways to guide light, Science, 2002, 296 (5566) :276~277

123 Limpert J, Schreiber T, Liem A, Nolte S, Zellmer H, Peschel T, Guyenot V, and Tünnermann A, Thermo-optical properties of air-clad photonic crystal fiber lasers in high power operation, Opt. Express 2003, 11:2982~2990

124 Benabid F, Knight JC, Antonopoulos G & St Russell PJ, Stimulated Raman scattering in hydrogen-filled hollow-core photonic crystal fibres, Science, 2002, 298:399~402

125 Russell P St J, Photonic Crystal Fibers, Science, 2003, 299 (5605) :358~362

126 Johnson S G, and Joannopoulos J D, Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis, Opt. Express, 2002, 8:173~190

127 Fabrizio Fogli, Luca Saccomandi, Paolo Bassi, Gaetano Bellanca, Stefano Trillo, Full vectorial BPM modeling of Index-Guiding Photonic Crystal Fibers and Couplers, Opt. Express, 2002, 10:54~59

128 Monro T M, Richardson D J, Broderick N G R, Bennett P J, Modeling large air fraction holey optical fibers, J. Lightwave Technol., 2002, 18:50~56

129 Zhi W, Guobin R, Shuqin L, and Shuisheng J, Supercell lattice method for photonic crystal fibers, Opt. Express, 2003, 11:980~991

130 White TP, Kuhlmey BT, McPhedran RC, et al. Multipole method for microstructured optical fibers. I. Formulation, J OPT SOC AM B, 2002, 19 (10) :2322~2330

131 Kuhlmey B T, White T P, Renversez G, Maystre D, Botten L C, Martijn de Sterke C, McPhedran R C, Multipole method for microstructured optical fibers. II. Implementation and results, J. Opt. Soc. Am. B, 2002, 19 (10) :2331~2340

132 White T P, McPhedran R C, Botten L C, Smith G H, and de Sterke C M, Calculations of air-guided modes in photonic crystal fibers using the multipole method, Opt. Express, 2001, 9: 721~732

133 Poladian L, Issa N A, and Monro T M, Fourier decomposition algorithm for leaky modes of fibres with arbitrary geometry, Opt. Express, 2002, 10:449~454

134 Wang X, Lou J, Lu C, Zhao C, and Ang W T, Modeling of PCF with multiple reciprocity boundary element method, Opt. Express, 2004, 12:961~966

135 Fujisawa T and Koshiba M, Finite element characterization of chromatic dispersion in nonlinear holey fibers, Opt. Express, 2003, 11:1481~1489

136 Koshiba M and Saitoh K, Structural dependence of effective area and mode field diameter for holey fibers, Opt. Express, 2003, 11:1746~1756

137 Zhu Z and Brown T G, Full-vectorial finite-difference analysis of microstructured optical fibers, Opt. Express, 2002, 10:853~864

138 Kiang K M, Frampton K, Monro T M, Moore R, Tucknott J, Hewak DW, Rutt D J. Richardson, H N, Extruded singlemode non-silica glass holey optical fibres, Electron. Lett., 2002, 38 (12) :546~547

139 Monro T M, West Y D, Hewak D W, Broderick N GR, Richardson D J, Chalcogenide holey fibres, Electron. Lett., 2000, 36 (24) :1998~2000

140 Kumar V R K, George A K, Reeves W H, Knight J C, Russell P S J, Omenetto F G, and Taylor A J, Extruded soft glass photonic crystal fiber for ultrabroad supercontinuum generation, Opt. Express, 2002, 10:1520~1525



141 Feng X, Monro T M, Petropoulos P, Finazzi V, and Hewak D, Solid microstructured optical fiber, Opt. Express, 2003, 11:2225 ~ 2230

142 Eijkelenborg M van, Large M, Argyros A, Zagari J, Manos S, Issa N A, Bassett I M, Fleming S C, McPhedran R C, de Sterke C M, and Nicorovici N A P, Microstructured polymer optical fibre, Opt. Express, 2001, 9:319 ~ 327

143 Bise RT, Windeler R S, Kranz K S, Kerbage C, Eggleton B J, et al., Tunable photonic band gap fiber, in Proc. OFC, 2002, OSA Technical Digest, 466 ~ 467

144 Tajima K, Zhou J, Nakajima K, Sato K, Ultra low loss and long length photonic crystal fiber, in proceedsings of OFC, 2003, 1:1

145 Hansen T P, Broeng J, jakobsen C, et al., Air-guidance over 345m large-core photonic bandgap fiber, in proceedsings of OFC2003, 2003, PD4-1 ~ PD4-3

146 Venkataraman N, Gallagher M T, Smith Charlene M, et al., Low Loss (13dB/km) Air Core Photonic Band-Gap Fibre, in proceedsings of ECOC2003, 2003, PD1. 1

147 Mangan B J, Farr L, Langford A, Roberts P J, Williams D P, Couny F, Lawman M, Mason M, Coupland S, Flea R and Sabert H, Low loss (1. 7 dB/km) hollow core photonic bandgap fiber, in proceedsings of OFC2004, 2004, PDP24

148 Ferrando A, Silvestre E, Andres P, Miret J J, and Andres M V, Designing the properties of dispersion-flattened photonic crystal fibers, Opt. Express, 2001, 9:687 ~ 697

149 Knight J C, Arriaga J, et al, Anomalous dispersion in photonic crystal fiber, Photo. Tech. Lett., 2000, 12 (7) :807 ~ 809

150 Hansen K P, Folkenberg J R, Peucheret C, and Bjarklev A, Full dispersion controlled triangular-core nonlinear photonic crystal fiber, in proceedsings of OFC2003, 2003, PD2-1 ~ PD2-3

151 Ortigosa-Blanch A, Knight J C, Wadsworth W J, Arriaga J, Mangan B J, Birks T A, and Russell P S J P St J, Highly birefringent photonic crystal fibers, Opt. Lett., 2000, 25:1325 ~ 1327

152 Hansen T P, Broeng J, Libori S E B, Knuders E, Bjarklev A, Jensen J R, and Simonsen H, Highly birefringent index-guiding photonic crystal fibers, IEEE Photon. Technol. Lett., 2001, 13:588 ~ 590

153 Saitoh K and Koshiba M., Photonic bandgap fibers with high birefringence, IEEE Photon. Technol. Lett., 2002, 14:1291 ~ 1293

154 Kunimasa Saitoh, and Masanori Koshiba, Single-Polarization Single-Mode Photonic Crystal Fibers, IEEE Photon. Technol. Lett., 2003, 15 (10) :1384 ~ 1386

155 Hiirokazu Kubota, Satoki Kawanishi, Shigeki Koyanagi, Masatoshi Tanaka, and Shyunichiro Yamaguchi, Absolutely Single Polarization Photonic Crystal Fiber, IEEE Photon. Technol. Lett., 2004, 16 (1) :182 ~ 184

156 Folkenberg J R, Nielsen M D, Mortensen N A, Jakobsen C, and Simonsen H R, Polarization maintaining large mode area photonic crystal fiber, Opt. Express, 2004, 12:956 ~ 960

157 Price J H V, Furusawa K, Monro T M, Lefort L, Richardson D J, Tunable, femtosecond pulse source operating in the range 1. 061. 33 um based on an Yb 3 + -doped holey fiber amplifier J. Opt. Soc. Am. B 19, 2002, 1286 ~ 1294

158 Jones D J, Diddams S A, Ranka J K, et al. Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis. Science, 2000, 288 (5466) :635 ~ 639

159 Udem T, Holzwarth R, Hansch T W, Optical frequency metrology. Nature, 2002, 416:233

160 Baggett J C, Monro T M, Furusawa K, Richardson D J, Comparative study of large-mode holey and conventional fibers, Opt. Lett., 2001, 26:1045 ~ 1047

161 Nielsen M D, Folkenberg J R, and Mortensen N A, Single-mode photonic crystal fiber with an effective area of 600 square-microns and low bending loss, Electron. Lett., 2003, 39:1802

162 Wadsworth W J, Percival R M, Bouwmans G, Knight J C, and Russell P S J, High power air-clad photonic crystal fibre laser, Opt. Express, 2003, 11:48 ~ 53

163 Eggleton B J, Kerbage C, Westbrook P, Windeler R S, and Hale A, Microstructured optical fiber devices, Opt. Express 9, 2001, 698 ~ 713

164 Kakarantzas G, Birks T A, and Russell P St J, Structural long-period gratings in photonic crystal fibers, Opt. Lett., 2002, 27:1013

165 Zhu Y, Shum P, Chong H, Rao M K, and Lu C, Strong resonance and a highly compact long period grating in a large-mode-area photonic crystal fiber, Opt. Express, 2003, 11: 1900 ~ 1905

166 Georges Humbert, Abdelrafik Malki, Sbastien Fvrier, Philippe Roy, DominiquePagnoux, Characterizations at high temperatures of long-period gratings written in germanium-free air silica microstructure fiber, Opt. Lett., 2004, 29 (1) :38 ~ 40

167 Kakarantzas G, Ortigosa-Blanch A, et al. Structural rocking filters in highly birefrigent photonic crystal fiber [J]. Opt. Lett., 2003, 28 (3) :158 ~ 160

168 Eom J B, MoonD S, Paek U -C, and Lee B H, Fabrication and Transmission Characteristics of Couplers Using Photonic Crystal Fibers, in proceedings of OFC2002, 2002, 465 ~ 466

169 Mangan B J, Knight J C, Birks T A, Russell P St J and Greemaway A H, Experimental study of dual-core photonic crystal dibre, IEEE electron. lett., 2000, 36:1358 ~ 1359

170 Macpherson W N, Gander M J, Mcbride R, et al, Remotely addressed optical fibre curvature sensor using multicore photonic crystal fibre, Optics Comm., 2001, 193:97 ~ 104

171 Larsen T T, Bjarklev A, Hermann D S, and Broeng J, Optical devices based on liquid crystal photonic bandgap fibres, Opt. Express, 2003, 11:2589 ~ 2596

172 Thomas Tanggaard Larsen, Anders Bjarklev, David Sparre Hermann, etal., Distributed Optical Fiber Devices Based on Liquid Crystal Infiltrated Photonic Crystal Fibers. in proceedings of OFC2004, ThA3

173 Kerbage C, Windeler R S, and Eggleton B J, Electrically driven motion of micro-fluids in air-silica microstructure fiber: application to tunable filter/attenuator, in proceedings of OFC2002, 2002, 463 ~ 465

174 Wadsworth W J, Knight J C, Reeves W H, Russell P S J, Arriaga J, Yb^{3+}-doped photonic crystal fibre laser," Electronics Lett., 2002, 36:1452 ~ 1454

175 Hougaard K G, Broeng J, Bjarklev A, Low pump power photonic crystal fibre amplifiers," Electronics Lett., 2003, 39: 599 ~ 600

176 Lim H, Ilday F O, and Wise F W, Femtosecond ytterbium fiber laser with photonic crystal fiber for dispersion control, Opt.

Express, 2002, 10:1497 ~ 1502
177 Limpert J, Schreiber T, Nolte S, Zellmer H, Tunnermann T, Iliew R, Lederer F, Broeng J, Vienne G, Petersson A, and Jakobsen C, High-power air-clad large-mode-area photonic crystal fiber laser, Opt. Express, 2003, 11:818 ~ 823
178 Benabid F, Knight J C, Antonopoulos G & St Russell P J, Stimulated Raman scattering in hydrogen-filled hollow-core photonic crystal fibres. Science, 2002, 298:399 ~ 402
179 Brabec T, Krausz F, Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics, Rev. Mod. Phys., 2000, 72:545
180 Ranka J K, Windeler R S, Stentz A J, et. al., Visible continuum generation in air silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800nm, Opt. Lett., 2000, 25 (1): 25 ~ 27
181 Noda S, Imada M, Okano M, Ogawa S, Mochizuki M, and Chutinan A. Semiconductor three-dimensional and two-dimensional photonic crystals and devices. IEEE J. Quant. Elec., 2002, 38:726
182 Park H G, Hwang Y K, Huh J, et al. Nondegenerate monopole mode two dimensional photonic band gap laser. Appl. Phys. Lett., 2001, 79 (19) :3032 ~ 3035
183 Noda S, Yokoyama M, Imada M, et al. Polarization mode control of two dimensional photonic crystal laser by unit cell structure design. Science, 2001, 293 (10) :1123 ~ 1125
184 Ryu H Y, Kim S H, Park H G, et al. Square lattice photonic bandgap single cell laser operating in the lowest order whispering gallery mode. Appl. Phys. Lett., 2002:80 (21) :3883 ~ 3885
185 Loncar M, Yoshie T, Scherer A, et al. Low threshold photonic crystal laser. Appl. Phys. Lett., 2002, 81:15
186 Ryu H Y, Park H G, and Lee Y H. Two-Dimensional Photonic Crystal Semiconductor Lasers: Computational Design, Fabrication, and Characterization. IEEE J. Select. Top. Quant. Electron., 2002, 8 (4) :891 ~ 907
187 Park H G, Kim S H, Kwon S H, Ju Y G, Yang J K, Baek J H, Kim S B, Lee Y H. Electrically Driven Single-Cell Photonic Crystal Laser. Science, 2004, 305 (3) :1444.
188 Nozaki K and Baba T. Quasiperiodic photonic crystal microcavity lasers. Appl. Phys. Lett., 2004, 84 (24) :14
189 Pacheco J J, Grzegorczyk T M, Wu T B I, Zhang Y, and Kong J A. Power propagation in homogeneous isotropic frequency-dispersive left-handed media. Phys. Rev. Lett., 2002, 89 (25) :257401
190 Grbic A and Eleftheriades G V. Overcoming the diffraction limit with a planar left-handed transmission-line lens. Phys. Rev. Lett., 2004, 92 (11) :117403
191 Li J, Zhou L, Chan C T, and Sheng P. Auger recombination and charge-carrier thermalization in Hg^{n}-cluster photoelectron studies. Phys. Rev. Lett., 2003, 90 (8) :083901
192 Smith D R and Schurig D. Electromagnetic wave propagation in media with indefinite permittivity and permeability tensors. Phys. Rev. Lett., 2003, 90 (7) :077405
193 Li Z Y and Lin L L. Evalution of lensing in photonic crystal slabs exhibiting negative refraction. Phys. Rev. B, 2003, 68 (24) :245110
194 Luo C, Johnson S G, Joannopoulos J D, and Pendry J B. All-angle negative refraction without negative effective index. Phys. Rev. B, 2002, 65 (20) :201104 (R)
195 Luo C, Johnson S G, Joannopoulos J D, and Pendry J B. Subwavelength imaging in photonic crystal. Phys. Rev. B, 2003, 68 (4) :045115
196 Luo C, Johnson S G, and Joannopoulos J D. All-angle negative refraction in a three-dimensionally periodic photonic crystal. Appl. Phys. Lett., 2002, 81 (13) :2352 ~ 2354
197 Zhang X D. Microwave solid-state left-handed material with a bandwith and an ultralow loss. Phys. Rev. B, 2004, 70 (15) :159110
198 Kuo C H, and Ye Z. Annealing-induced full amorphization in a multicomponent metallic film. Phys. Rev. B, 2004, 70 (5) :056608
199 Xiao S X, Qiu M, Ruan Z C, and He S. Influence of the surface termination to the point imaging by a photonic crystal slab with negative refraction. Appl. Phys. Lett., 2004, 85 (19) :4269 ~ 4271
200 Zhang X D and Liu Z Y. Negative refraction of acoustic waves in two-dimensional photonic crystals. Appl. Phys. Lett., 2004, 85 (2) :341 ~ 343
201 Foteinopoulou S and Soukoulis C M. Negative refraction and left-handed behavior in two-dimensional photonic crystals. Phys. Rev. B, 2003, 67 (23) :235107
202 Cubukcu E, Aydin K, Ozbay E, Foteinopoulou S, and Soukoulis C M. Negative refraction by photonic crystals. Nature (London), 2003, 423:604 ~ 605
203 Parimi P V, Lu W T, Vodo P, and Sridhar S. Imaging by flat lens using negative refraction. Nature (London), 2003, 426: 404 ~ 404
204 Cubukcu E, Aydin K, Ozbay E, Foteinopoulou S, and Soukoulis C M. Subwavelength resolution in a two-dimensional photonic-crystal-based superlens. Phys. Rev. Lett., 2003, 91 (20) :207401
205 He S, Ruan Z C, Chen L, and Shen J Q. Focusing properties of a photonic vrystal slab with negative refraction. Phys. Rev. B, 2004, 70 (11) :115113
206 Zhang X D, Absolute negative refraction and imaging of unpolarized electromagnetic waves by two-dimensional photonic crystals. Phys. Rev. B, 2004, 70 (20) :205102
207 徐耿钊，张伟华，朱星．奇妙的左手材料、物理，2004，33:801
208 Lan S and Lshikawa H. Coupling of defect pairs and generation of dynamical band gaps in the impurity bands of nonlinear photonic crystals for all-optical switching. J. Appl. Phys., 2002, 91 (5) :2573 ~ 2577
209 Johnson P M, Koenderink A F, and Vos W L. Ultrafast switching of photonic density of states in photonic crystals. Phys. Rev. B, 2002, 66 (8) :081102 (R)
210 Chen L X, Deng X X, Ding W Q, Zhang Y, and Liu S T. Low threshold bistable switching by the nonlinear one-dimensional photonic crystal. Chin. Phys. Lett., 2002, 19 (6) : 798 ~ 800
211 Chen L X and Kim D. A bistable switching of two-dimensional photonic crystal with Kerr point defect. Opt. Commun., 2003, 218 (1-3) :19 ~ 26
212 Chen L X, Kim D, Song Y L, Ding W Q, Li W H, and Liu S T. Localization and threshold of bistable switching by gap-edge shifting. Chin. Phys. Lett., 2003, 20 (9) :1514 ~ 1516
213 Soljacic M, Ibanescu M, Johnson S G, Fink Y and Joannopoulos J D. Optical bistable switching in nonlinear photonic crystals. Phys. Rev. E, 2002, 66 (5) :055601 (R)



214 Yanik M F, Fan S and Soijacic M. High-contrast all-optical bistable switching in photonic crystal microcavities. Appl. Phys. Lett., 2003, 83 (14) :2739 ~ 2741

215 Xiong S and Fukshima H. Analysis of light propagation in index-tunable photonic crystals. J. Appl. Phys., 2003, 94 (2) : 1286 ~ 1288

216 Pereira S, Chak P, and Sipe J E. Gap-soliton switching in short microresonator structures. J. Opt. Soc. B, 2002, 19 (9) :2191 ~ 2202

217 Shimizu M and Ishihara T. Subpicosecond transmission change in semiconductor-embedded photonic crystal slab: toward ultrafast optical switching. Appl. Phys. Lett., 2002, 80 (16) :2836 ~ 2838

218 Mazurenko D A, Kerst R, Dijkhuis J I, Akimov A V, Golubev V G, Kurdyukov D A, Pevtsov A B, and Selkin A V. Ultrafast optical switching in three-dimensional photonic crystals. Phys. Rev. Lett., 2003, 91 (21) :213903

219 Scherbakov A V, Akimov A V, et al. Optical induced bragg switching in opal-VO_2 photonic crystals. Phys. E, 2003, 17: 429 ~ 430

220 Mazurenko D A, Akimo A V, Pevtsov A B, Kurdyukov D A, Golubev V G and Dijkhuis J I. Ultrafast switching in Si-opals. Phys. E, 2003, 17:410 ~ 413

221 Mazurenko D A, Akimo A V, Pevtsov A B, Kurdyukov D A, Golubev V G, and Dijkhuis J I. Ultrafast all-optical switching in a three-dimensional photonic crystal. J. Luminescience, 2004, 108 (1-4) :163 ~ 166

222 Hu X Y, Liu Y H, Tian J, Cheng B Y, and Zhang D Z, Ultrafast all-optical switching in two-dimensional organic photonic crystal. Appl. Phys. Lett., 2005, 86 (12) :121102

223 Liu Y H, Hu X Y, Zhang D X, Cheng B Y, Zhang D Z, and Q B Meng, Subpicosecond optical switching in polystyrene opal. Appl. Phys. Lett., 2005, 86 (15) :151102